

N° D'ORDRE
301

THÈSES

PRÉSENTÉES

LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR - DOCTEUR

PAR

Adolphe CHAPIRO

1^{re} THÈSE : Sur la polymérisation des composés vinyliques amorcée par les rayons γ

2^e THÈSE : Propositions données par la Faculté

Soutenues le 8 Juin 1950 devant la Commission d'examen

M. le Prof. BAUER, *Président.*

M^{me} JOLIOT-CURIE
M. CHAMPETIER } *Examineurs.*

N° D'ORDRE
301

THÈSES

PRÉSENTÉES

LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR - DOCTEUR

PAR

Adolphe CHAPIRO

1^{re} THÈSE : Sur la polymérisation des composés vinyliques amorcée par les rayons γ

2^e THÈSE : Propositions données par la Faculté

Soutenues le 8 Juin 1950 devant la Commission d'examen

M. le Prof. BAUER, *Président.*

M^{me} JOLIOT-CURIE
M. CHAMPETIER } *Examineurs.*

THESE

IN FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR M. J. J. J. J.



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. A. CHATELET

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	PIVETEAU	T	Géologie.
A. DENJOY	T	Théorie des Fonctions.	ROCARD	T	Physique.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	H. CARTAN	T	Mathématiques générales.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.	SCHAEFFER	T	Physiologie des fonctions.
Robert LEVY	T	Physiologie comparée.	LAFFITTE	T	Chimie (P. C. B.)
Henri VILLAT	T	Mécanique des fluides et applications.	FAVARD		Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
Ch. JACOB	T	Géologie.	COULOMB	T	Physique du Globe.
P. PASCAL	T	Chimie générale.	Mlle COUSIN	T	Biologie animale (P. C. B.).
Mme RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.	CHRETIEN		Chimie (P. C. B.).
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	P. DRACH		Zoologie.
FAUTHENIER	T	Electrotechnique générale.	KASTLER		Physique.
De BROGLIE	T	Théories physiques.	CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres.
JOB	T	Chimie générale.	EPHRUSSI	T	Génétique.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	WURMSER	T	Biologie physico-chimique.
COMBES	T	Physiologie végétale.	BAUER	T	Chimie-Physique.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	RIVIERE		Géologie (P.C.B.).
PERES	T	Mécanique rationnelle.	GAUTHERET		Biologie Végétale (P.C.B.).
HACKSPILL	T	Chimie minérale.	LUCAS		Physique.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	A. THOMAS		Evolution des êtres organisés.
TOUSSAINT	T	Technique Aéronautique.	ARNUEF		Optique appliquée.
M. CURIE	T	Physique (P. C. B.)	Max MORAND		Physique.
G. RIBAUD	T	Hautes températures.	SOLELLET		Physique.
CHAZY	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
CROZE	T	Physique théorique et physique céleste.	DANJON	T	Astronomie.
DUPONT	T	Théories chimiques.	FROMAGEOT		Chimie Biologique.
VALIRON	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	LAPORTE		Physique générale et Radio-activité.
BARRABE	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	JANET		Mathématiques générales.
VAVON	T	Analyse et mesures chimiques.	PETIT	T	Biologie maritime.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
Jacques BOURCART		Géographie physique et Géologie dynamique.	GALLIEN		Biologie animale (P. C. B.).
AUBEL	T	Chimie biologique.	EICHHORN		Biologie végétale (P. C. B.).
Mme JOLIOT-CURIE	T	Physique générale et Radio-activité.	De CUGNAC		Biologie végétale (P. C. B.).
PLANTEFOL	T	Botanique.	LAVAL		Physique (P. C. B.).
CABANNES	T	Recherches physiques.	Mlle CAUCHOIS		Chimie-Physique.
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés.	THELLIER		Physique du Globe.
PREVOST	T	Chimie organique.	AUDUBERT		Electrochimie.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	L'HERITIER		Génétique.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	GRIVET	T	Radio Electricité.
WYART	T	Minéralogie.	PONCIN		Mécanique des fluides.
TEISSIER	T	Zoologie.	THIRY	T	Mécanique appliquée.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	DUBREIL		Mathématiques générales.
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.	QUELET		Chimie (P. C. B.).
MONNIER		Physiologie générale.	CAGNIARD		Géophysique appliquée.
			CHAMPETIER		Chimie appliquée.
			CUVILLIER		Géologie structurale et Géologie appliquée.
			JUNG		Pétrographie.
			TRILLAT		Physique (P. C. B.).
			WIEMANN		Chimie (P. C. B.).
			LICHNEROWICZ		Mathématiques.
			JACQUINOT		Physique (P. C. B.).
			VASSY		Physique de l'atmosphère.
			DESTOUCHES		Théories physiques.

Secrétaire : Ch. MONIER

A mes parents

SUR LA POLYMÉRISATION DES COMPOSÉS VINyliQUES, AMORCÉE PAR LES RAYONS γ (I).(*)

par ADOLPHE CHAPIRO
Manuscrit reçu le 19-7-50

RÉSUMÉ

On a étudié la cinétique de la polymérisation du styrolène par les rayons γ , dans différents diluants. L'addition de petites quantités de diluant au monomère, produit généralement une accélération de la polymérisation, due à la « fragilité » plus grande de la molécule de diluant à l'action des rayons γ ; la molécule de styrolène étant elle-même très stable. L'interprétation des résultats permet de définir la fragilité relative du diluant par rapport au monomère. Dans le cas où le diluant est un mauvais solvant du polymère, les résultats observés sont plus compliqués, en raison de la précipitation du polymère dans le milieu réactionnel.

Introduction. — L'étude de la polymérisation par les rayons γ pose deux sortes de problèmes : d'une part, les problèmes rencontrés dans les polymérisations utilisant des moyens d'amorçage différents (cf. MARK et RAFF (1)), d'autre part, le problème radiochimique proprement dit, de l'amorçage des réactions chimiques par les rayons γ . On sait aujourd'hui, que les radiations ionisantes libèrent dans les liquides des ions et des radicaux libres, et que ce sont ces derniers qui sont responsables de la plupart des effets chimiques observés (2, 3, 4, 5, 6, 7). Si le milieu irradié contient un composé vinylique, ces radicaux libres pourront amorcer la polymérisation de celui-ci, et la vitesse de la polymérisation sera directement liée au nombre de radicaux libres produits dans le milieu, c'est-à-dire à la « fragilité » du milieu à l'action des radiations (cf. BURTON (2)).

L'interprétation des résultats observés pourra donc nous apporter des renseignements à la fois sur la polymérisation et sur la chimie des radiations.

Dans cette première partie nous avons décrit nos expériences relatives à la polymérisation du styrolène pur et en solution.

Dans une deuxième partie nous décrirons nos expériences avec différents autres monomères ainsi que les conséquences que l'on peut tirer de cette étude.

Historique. — La polymérisation par les rayons γ a été très peu étudiée jusqu'à présent.

HOPWOOD et PHILLIPS (8) et REXER (9) ont montré qu'il était possible de polymériser le styrolène et le méthacrylate de méthyle en les soumettant à l'action des rayons γ .

DAINTON (10, 11) a eu l'idée d'utiliser la polymérisation pour caractériser la formation de radicaux libres dans l'eau irradiée, et il a fait une étude systématique de la polymérisation de l'acrylonitrile dans des solutions aqueuses diluées (de l'ordre de 0,1 M). Il a trouvé que la vitesse de polymérisation était proportionnelle à l'intensité de la source (600 et 1200 millicuries de radium) et au carré de la concentration du monomère (0,05 à 0,2 mol/litre). D'autre part, il a pu caractériser par spectroscopie la présence de groupes OH dans le polymère formé, montrant ainsi que la polymérisation était au moins partiellement amorcée par les radicaux OH $\cdot$. Nous verrons que pour des solutions plus concentrées, ce schéma ne s'applique pas, car il faut tenir compte de l'action directe du rayonnement sur le monomère.

En dehors de ces travaux nous n'avons pas trouvé d'autres indications sur ce sujet dans la littérature.

Conditions expérimentales. — 1^o REMPLISSAGE DES AMPOULES. — L'oxygène joue un rôle très complexe dans la polymérisation. Si l'on effectue la polymérisation en présence d'air, on observe d'abord une période d'induction, puis la réaction s'amorce avec une vitesse plus grande qu'en absence d'air (12). Ces deux phénomènes contribuent à rendre les résultats peu reproductibles. Aussi était-il nécessaire de prendre de très grandes précautions pour éliminer toute trace d'oxygène. Pour cela les produits réactionnels étaient distillés sous un vide très poussé, dans des ampoules, qui étaient ensuite scellées. L'appareil utilisé pour cette opération est représenté sur la figure 1 (*).

(*) Ce travail a fait l'objet d'une thèse d'Ingénieur-Docteur de l'Université de Paris.

(*) Le principe de cet appareil nous a été suggéré par le Professeur F. S. Dainton.

Les corps à distiller (monomère + diluant) sont introduits dans le ballon *b* muni d'un rodage normalisé. Celui-ci est fixé en r_1 à l'appareil. Le ballon *b* est plongé dans de l'air liquide ; tout l'appareil est branché sur le vide secondaire d'une pompe à diffusion de mercure, et évacué jusqu'à disparition de la décharge dans un tube de Crooks soudé sur la pompe (pression de 10^{-3} mm). Le piège *p* est alors plongé dans de l'air liquide et le ballon *b* réchauffé avec de l'eau tiède. Dans ces conditions le liquide s'évapore

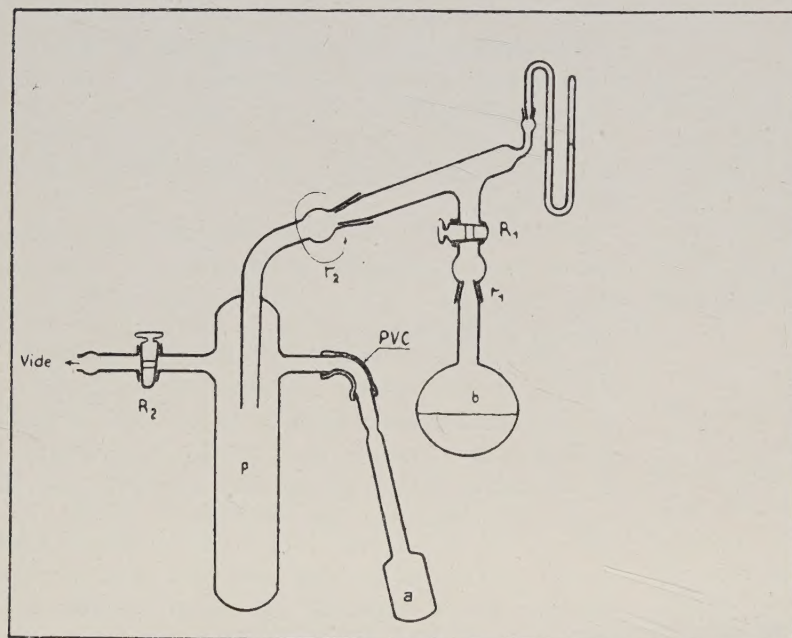


Fig. 1.

sans bouillir. Ceci est nécessaire afin d'éviter l'entraînement de gouttelettes liquides par les vapeurs. Quand tout le liquide est passé dans *p*, on ferme le robinet R_2 et l'on réchauffe le piège jusqu'à fusion du mélange. Le liquide est versé dans l'ampoule *a*, en faisant pivoter le piège autour du rodage r_2 . L'ampoule est ensuite congelée dans l'air liquide et scellée.

2° MESURE DE L'AVANCEMENT DE LA POLYMERISATION. — La réaction était suivie par la méthode dilatométrique : le polymère étant plus dense que le monomère, le liquide se contracte pendant la polymérisation, et cette contraction est proportionnelle au degré de conversion⁽¹³⁾. Les ampoules étaient donc surmontées d'un tube calibré (diam. 0,15 à 0,45 mm) et l'on suivait la descente du ménisque de la surface libre, avec un cathétomètre au 1/20 mm. Cette méthode permettait de mesurer le degré de conversion à $\pm 0,05$ % près.

A la fin de l'expérience, le contenu de l'ampoule était additionné d'un excès de méthanol. Le polymère précipité était décanté et séché sous vide, jusqu'à poids constant ; les résultats obtenus par mesure de la contraction et par pesée étaient comparés et concordait à quelques % près.

Les ampoules étaient en verre pyrex de 25 mm de diamètre. Leur volume variait de 18 à 25 cm³.

On prenait soin d'arrêter la polymérisation à des conversions inférieures à 10 %, sauf pour des cas exceptionnels.

3° IRRADIATION DES AMPOULES. —

Nous avons à notre disposition une source de 400 millicuries de radium (*).

Le radium était contenu dans quatre tubes en aluminium de 100 millicuries chacun. Ces quatre tubes étaient entourés d'une feuille de plomb de 1 mm d'épaisseur et placés dans l'axe d'un cadre cylindrique en aluminium qui portait dix ampoules disposées sur un cercle de 9 cm de diamètre. La distance de l'axe des ampoules à l'axe de la source était ainsi de 4,5 cm.

L'irradiation se faisait dans une cave où la température était relativement constante, les températures extrêmes étant 11° C. en hiver et 16° C. en été.

Pour les mesures de contraction, les ampoules étaient placées dans un thermostat à 17°5 C. et l'interruption de l'irradiation qui en résultait durait

de une demi-heure à une heure par jour. Ces interruptions ne semblent pas perturber la réaction, en effet nous avons obtenu les mêmes résultats en faisant les mesures de contraction tous les jours ou tous les deux jours seulement.

4° DÉTERMINATION DES MASSES MOLÉCULAIRES DES POLYMÈRES. — Les masses moléculaires du polystyrène et du polyméthacrylate de méthyle étaient déterminées par des mesures de viscosité. Les viscosités étaient mesurées dans des solutions benzéniques (1 à 10 gr polymère/l) à 25°, dans un viscosimètre d'Ostwald. Les viscosités relatives

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta_{\text{solution}}}{\eta_{\text{solvant}}} \text{ étaient mesurées dans chaque cas}$$

pour 3 ou 4 concentrations différentes et la viscosité intrinsèque $[\eta]$ était obtenue par extrapolation de

(*) Cette source nous a été prêtée par M^{me} Joliot-Curie que nous tenons à remercier ici.

l'expression :

$$[\eta] = \lim \left(\frac{\ln(\eta_{\text{rel}})}{C} \right) (C \rightarrow 0)$$

où C est exprimé en g/100 cm³.

Pour calculer les masses moléculaires du polystyrène, nous nous sommes servis de la relation de Gregg et Mayo valable pour le polystyrène non fractionné, obtenu par polymérisation thermique ou catalysée dans un large domaine de températures (¹⁴).

$$\bar{M}_n = 184.000[\eta]^{1,40}.$$

Cette relation était établie pour des viscosités intrinsèques déterminées à 30°. Pour pouvoir rapporter nos mesures faites à 25° à celles de GREGG et MAYO, nous avons fait une série de mesures de viscosités comparatives à 25° et 30°, les viscosités relatives variant de 6,0 à 0,80. Dans tous les cas, les viscosités intrinsèques mesurées à 25° et à 30° coïncidaient à 1 % près. Un résultat analogue a été obtenu par KUNST pour les viscosités du polystyrène mesurées à 25° et 60° (¹⁵).

Pour le méthacrylate de méthyle, nous avons utilisé la relation de Mackay et Melville établie pour des polymères obtenus photochimiquement à basse température (¹⁶) :

$$\bar{P} = 3,32 \cdot 10^5 [\eta]^{0,77}.$$

Le degré de polymérisation $\bar{P}$ était calculé en divisant $\bar{M}_n$ par la masse moléculaire du monomère.

5° PURIFICATION DES PRODUITS. — A) *Purification des monomères.* — Le styrolène commercial était lavé avec une solution de soude pour extraire l'inhibiteur, puis lavé à l'eau jusqu'à réaction neutre, séché sur gel de silice et distillé à deux reprises sous vide ($E_{24\text{mm}} = 54^\circ$). Il était ensuite stocké à l'obscurité.

Le méthacrylate de méthyle commercial était distillé deux fois à la pression atmosphérique ($E = 100,5 - 101^\circ$).

L'acrylonitrile était distillé deux fois à la pression atmosphérique ($E = 78^\circ$).

L'acétate de vinyle était fractionné trois fois dans une colonne de 1 m de hauteur à remplissage de billes de verre ($E = 73,8 - 74^\circ$). Une purification plus sommaire donnait lieu à des périodes d'induction mal reproductibles.

L'acrylate de méthyle était distillé une fois à la pression atmosphérique ($E = 80 - 81^\circ$).

Le chlorure de vinyle était utilisé sans purification spéciale en détendant simplement les vapeurs de monomère à travers un tube sécheur à CaCl_2 .

Le butadiène était également détendu à travers un tube à CaCl_2 .

B) *Purification des diluants.* — Tous les diluants utilisés étaient distillés et séchés sur gel de silice ou sulfate de sodium anhydre.

Le *m*-xylène était obtenu en fractionnant trois fois le xylène commercial. Seule la fraction passant de 138,8° à 139° était conservée.

Le diphénylméthane était purifié par cristallisations successives jusqu'à point de fusion constant (27°), puis distillé.

Résultats expérimentaux. — Nous avons étudié systématiquement la polymérisation du styrolène. Nous avons choisi ce monomère pour plusieurs raisons. D'une part, le styrolène est parmi les monomères vinyliques celui dont la polymérisation a été le plus étudiée, tant « en bloc » qu'en solution et on trouve dans la littérature de nombreuses données quantitatives sur les constantes de vitesse absolues de la polymérisation de ce monomère. D'autre part, le styrolène donne facilement des résultats reproductibles et sa polymérisation n'est généralement pas perturbée par l'effet de gel.

Nous avons ensuite étudié la polymérisation d'un certain nombre d'autres monomères que nous avons comparée à celle du styrolène (*).

1. POLYMERISATION DU STYROLÈNE PUR. — a) *Influence de la dose. Reproductibilité.* — Le degré de conversion du styrolène est proportionnel au temps, au moins jusqu'à 6 % de conversion. Le tableau I résume les résultats des expériences : vitesses et masses moléculaires. Pour pouvoir comparer plus facilement les résultats, nous avons rapporté tous les degrés de conversion à la même durée d'irradiation : 250 heures.

La quatrième colonne montre la reproductibilité des mesures de vitesse. Cette reproductibilité est assez bonne, les écarts par rapport à la moyenne sont de l'ordre de 5 % et ne dépassent qu'exceptionnellement 10 %. Par contre, les masses moléculaires sont moins reproductibles, les écarts pouvant atteindre 30 à 40 %. La constante de vitesse globale est :

$$\frac{2,06 \times 8,7}{250 \times 3.600 \times 100} = 2,10 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l/sec.}$$

Des expériences témoins ont montré que la polymérisation thermique du styrolène à 15° était négligeable pendant les durées d'irradiation.

b) *Influence de l'intensité de la source.* — Rappelons

(*) Voir 2^e partie (à paraître).

que notre source était constituée par 4 tubes de radium de 100 millicuries chacun. Pour étudier l'influence de l'intensité sur la vitesse de polymérisation, nous avons fait des expériences successivement avec 1, 2 et 4 tubes de Ra, soit respectivement 100, 200 et 400 millicuries. Ceci sans changer par ailleurs les conditions géométriques.

TABLEAU I

Exp. N°	Durée (heures)	% conversion	% conversion 250 h.	$[\eta]$	$\bar{P}$
40/I	65,5	0,55	2,10	2,8	7.300
42/I	55,5	traces	—	—	—
43/IV	96	0,43	1,10 (?)	—	—
44/I	187	1,60	2,15	3,3	9.000
45/I	120	1,00	2,08	3,6	10.700
46/I	24	0,25	2,60 (?)	—	—
47/I	67,5	0,45	1,70 (?)	5,0	16.400
48/I	72,5	0,60	2,06	3,8	11.000
50/I	99	0,75	1,90	4,8	15.400
51/I	167	1,20	1,80 (?)	6,2	22.000 (?)
51/II	255	2,13	2,08	4,2	13.000
55/I	430	3,66	2,12	4,6	14.900
55/II	338	2,66	2,00	4,0	12.000
60/II	115	0,96	2,07	3,8	11.000
62/II	775	5,85	1,90	3,5	10.600
62/V	610	4,80	2,00	3,7	10.800

Meilleure valeur 2,06 11.000

Les résultats sont reproduits sur la figure 2. On voit que la vitesse est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité. Cela montre en particulier que la terminaison se fait par interaction de deux chaînes croissantes (1).

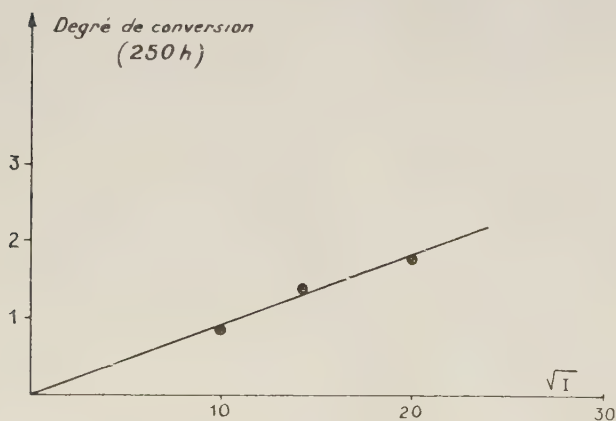


Fig. 2.

Nous avons retrouvé la loi en $I^{1/2}$ en irradiant des solutions de styrolène à 30 % dans le méthanol et à 10 % dans le benzène, le cyclohexane et l'éther. Avec une solution à 10 % de styrolène dans le méthanol,

les résultats étaient plus complexes (voir plus loin).

Rappelons que DANTON (11) a trouvé que, pour des solutions très diluées d'acrylonitrile dans l'eau, la vitesse était proportionnelle à l'intensité de la source.

2. POLYMERISATION DU STYROLÈNE EN SOLUTION SCHÉMA CINÉTIQUE. — La fragilité d'une substance chimique à l'action des rayonnements dépend de sa structure. Différents auteurs (17, 18) ont montré que la stabilité des hydrocarbures à l'irradiation augmente avec leur degré d'insaturation, (les composés éthyléniques et acétyléniques étant plus stables que les carbures saturés) ainsi qu'avec la ramification dans le cas d'isomères (19). D'autre part, certaines fonctions telles que les acides (20, 21, 22) et les amines (23) augmentent fortement la fragilité de la molécule. Parmi les composés les plus « stables » il faut citer le benzène (2) dont la grande résistance aux rayonnements s'explique en particulier par sa structure à forte résonance quantique, grâce à laquelle toute « excitation » est dispersée sur l'ensemble de la molécule, ce qui diminue les chances de rupture d'une liaison particulière. Or la molécule de styrolène dérive de celle du benzène par l'addition d'un système conjugué supplémentaire (fig. 3).

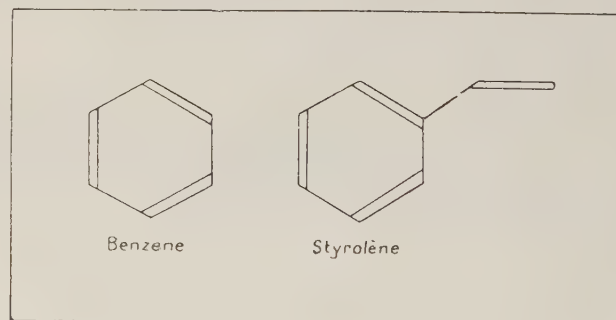


Fig. 3

On peut en déduire que le styrolène doit également être très stable à l'irradiation, c'est-à-dire que le nombre de radicaux libres produits par unité de temps doit être petit.

Si l'on ajoute au styrolène un autre composé, dont la fragilité est différente de celle du styrolène, il y aura une modification du nombre de radicaux formés par unité de temps, ce qui se répercutera sur la vitesse de polymérisation. En particulier, si le composé ajouté est plus fragile que le styrolène, la polymérisation sera plus rapide.

Appelons φ_s et φ_m les « rendements quantiques »

respectifs en radicaux libres du styrolène (monomère) et du composé ajouté (solvant). Nous pouvons alors établir le schéma cinétique suivant, en écrivant que le monomère M et le solvant S participent indépendamment à l'amorçage de la réaction.

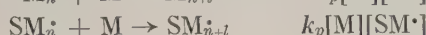
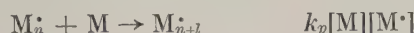
Amorçage par le monomère :



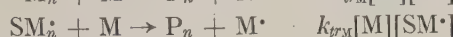
Amorçage par le solvant :



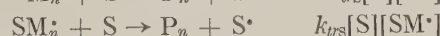
Propagation



Transfert par le monomère :



Transfert par le solvant :



Terminaison :



M^0 et SM^0 (ou S^0) représentent respectivement les radicaux libres provenant du monomère ou du solvant, et P_n les chaînes de polymère inactives.

A l'état stationnaire, la terminaison compense exactement l'amorçage :

$$(I) \quad k_t[M^0] + [SM^{\bullet}]^2 = \varphi_M I[M] + \varphi_S I[S]$$

et l'on obtient pour la vitesse :

$$(II) \quad -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][M^{\bullet}] + [SM^{\bullet}]$$

d'où en portant (I) dans (II)

$$(III) \quad \sim \frac{d[M]}{dt} = V = \frac{k_p(\varphi_M I)^{1/2}}{k_t^{1/2}} [M]^{3/2} \left[1 + \frac{\varphi_S}{\varphi_M} \cdot \frac{[S]}{[M]} \right]^{1/2}$$

Pour le degré de polymérisation nous avons :

$$\begin{aligned} \bar{P} &= \frac{\text{Vitesse globale}}{\text{Vitesse de formation de centres actifs (amorçage et transfert)}} \\ \bar{P} &= \frac{V}{\varphi_M I[M] + \varphi_S I[S] + k_{trM}[M][M^{\bullet}] + k_{trS}[S][M^{\bullet}]} \\ &= \frac{\frac{k_p(\varphi_M I)^{1/2}}{k_t^{1/2}} [M]^{3/2} \left[1 + \frac{\varphi_S}{\varphi_M} \cdot \frac{[S]}{[M]} \right]^{1/2}}{\varphi_M I[M] \left[1 + \frac{\varphi_S}{\varphi_M} \cdot \frac{[S]}{[M]} \right] + \frac{(\varphi_M I)^{1/2} [M]^{1/2}}{k_t^{1/2}} \left[1 + \frac{\varphi_S}{\varphi_M} \cdot \frac{[S]}{[M]} \right]^{1/2} [k_{trM}[M] + k_{trS}[S]]} \end{aligned}$$

d'où

$$(IV) \quad \frac{1}{\bar{P}} = \frac{(\varphi_M I)^{1/2} k_t^{1/2}}{k_p} [M]^{-1/2} \left[1 + \frac{\varphi_S}{\varphi_M} \cdot \frac{[S]}{[M]} \right]^{1/2} + \frac{k_{trM}}{k_p} + \frac{k_{trS}}{k_p} \cdot \frac{[S]}{[M]}$$

Pour le monomère pur on a de même :

$$(V) \quad \frac{1}{\bar{P}_0} = \frac{(\varphi_M I)^{1/2} k_t^{1/2}}{k_p} [M]^{-1/2} + \frac{k_{trM}}{k_p}$$

et si $\frac{k_{trM}}{k_p}$ est négligeable devant les autres termes :

$$(VI) \quad \frac{\bar{P}_0}{\bar{P}} = \left[1 + \frac{\varphi_S}{\varphi_M} \cdot \frac{[S]}{[M]} \right]^{1/2} + \bar{P}_0 \cdot C \cdot \frac{[S]}{[M]}$$

où C est la « constante de transfert » (24).

Nous voyons que les deux relations (III) et (VI) ne dépendent que de deux constantes arbitraires.

L'une de ces constantes :

$$k = \frac{(\varphi_M I)^{1/2} k_p}{k_t^{1/2}}$$

est caractéristique de la polymérisation du monomère pur. Les constantes k_t et k_p peuvent être déterminées

séparément et on trouve leur valeur dans la littérature pour un certain nombre de monomères.

L'autre constante

$$K' = \frac{\varphi_S}{\varphi_M}$$

est le rapport des rendements quantiques en radicaux libres, du solvant et du monomère. K' mesure donc la « fragilité » du solvant par rapport au monomère, et sa valeur correspond au nombre de radicaux libres formés dans le solvant, après une irradiation qui libère un radical dans le monomère. Cette constante K' peut être calculée indépendamment à partir des relations (III) et (VI).

Représentation graphique de la variation de la vitesse de polymérisation, en fonction de la concentration du monomère $[M]$.

Pour les faibles degrés de conversion ($[M]$ constant) la relation (III) peut s'écrire :

$$(IIIa) \quad \% \text{ conversion} = K[M_0]^{1/2}t \left(1 + K' \frac{[S]}{[M_0]} \right)^{1/2}$$

où $[M_0]$ est la concentration initiale du monomère.

En prenant pour $K[M_0]^{1/2}t$ la valeur 2,06, trouvée pour le degré de conversion du styrolène pur, après une irradiation de 250 heures (tableau I), nous pouvons calculer pour toute valeur de $[M]$ les degrés de conversion pour cette même durée d'irradiation. Pour

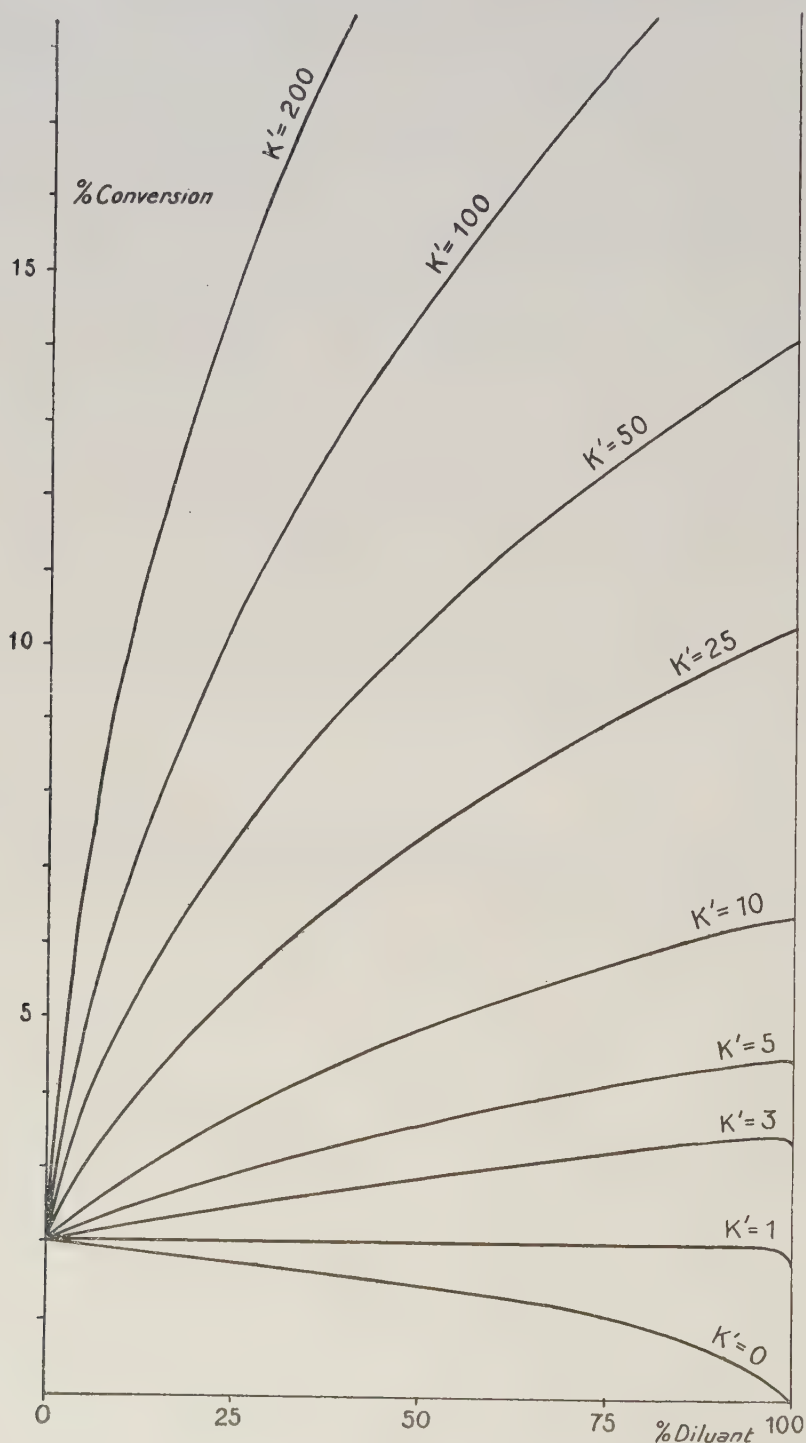


Fig. 4.

chaque solvant, caractérisé par une valeur particulière de K' , on trouve ainsi la courbe de la variation de la vitesse de polymérisation en fonction de la dilution.

Nous avons représenté sur la figure 4 les courbes ainsi calculées.

On voit que pour $K' > 1$ le degré de conversion croît régulièrement avec la dilution. Le degré de conversion théorique tombe à 0 pour $[M] = 0$, mais cette chute de la vitesse ne se produit que pour des concentrations en monomère extrêmement faibles (0,005 à 0,001 %).

Les résultats sont exprimés dans le tableau II et sur la figure 5.

Remarquons que pour tous ces composés, la constante de transfert est négligeable (^{25,26}). Même pour l'éthylbenzène pour lequel le transfert est le plus important, on trouve d'après les résultats de GREGG et MAYO (²⁵), $C = 1,7 \cdot 10^{-5}$ à 15°.

Nous voyons que l'accord est assez bon dans l'ensemble. Les points expérimentaux se placent sur les courbes théoriques jusqu'à 80 % de solvant environ, et les valeurs des constantes K' calculées à partir de la conversion et des masses moléculaires sont assez voisines.

Pour les très fortes dilutions

$$([M] < 20 \%),$$

la vitesse décroît plus vite que ne le voudrait la théorie.

Ceci pourrait s'expliquer en admettant un mécanisme différent dans ce domaine de concentrations. En particulier, la terminaison pourrait se faire par recombinaison d'une chaîne croissante avec un radical primaire, provenant du solvant, comme l'a trouvé DAINTON (¹⁹) pour les solutions très diluées. Mais dans ce cas, nous devrions trouver pour la vitesse une loi proportionnelle à I (¹), alors que nous avons vu que la loi en $I^{1/2}$ reste applicable pour une solution de 90 % de benzène.

Une autre explication possible de ce désaccord pourrait se trouver dans nos conditions expérimentales. En effet pour ces très fortes dilutions, les masses moléculaires des polymères formés sont très petites (tableau II) et dans notre méthode de séparation du polymère par précipitation, nous pourrions perdre une partie des molécules de polymère de très bas poids moléculaire, qui resteraient solubles dans le mélange.

Enfin il peut y avoir recombinaison des radicaux primaires, par un mécanisme apparenté à l'« effet cage » de FRANCK-RABINOVITCH (²⁷), ce qui diminuerait le rendement quantique apparent. Mais cette question reste encore posée et demande une étude ultérieure.

4. ACTION DES COMPOSÉS HALOGÉNÉS ET DU DI-PHÉNYLMÉTHANE. — Ces composés se caractérisent tous par une constante de transfert importante (²⁵). Comme composés halogénés nous avons choisi le bromure d'éthyle, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone. Les résultats sont résumés dans le tableau III et sur la figure 6.

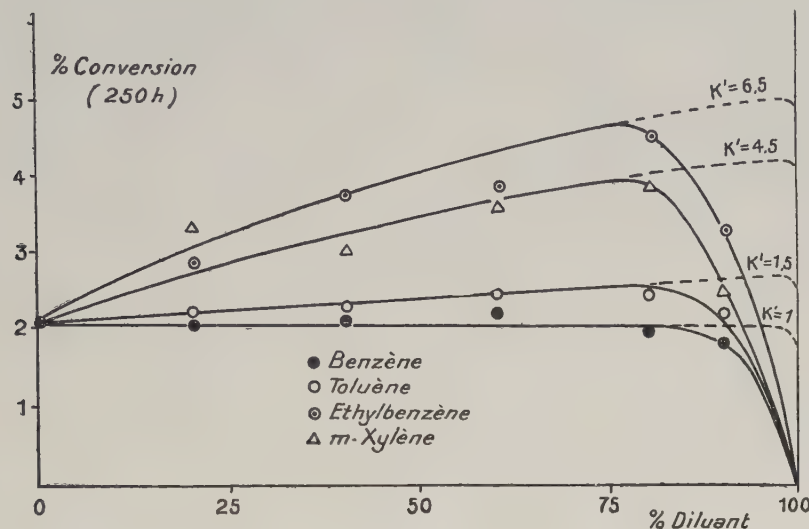


Fig. 5.

Comparaison des courbes théoriques $C \% = f([M])$ avec les courbes expérimentales.

Nous avons effectué des expériences à différentes concentrations avec un certain nombre de composés. Généralement, nous avons choisi les concentrations suivantes en monomère : 80 %, 60 %, 40 %, 20 %, 10 % exprimés en fractions molaires. Dans les tableaux des résultats expérimentaux, nous avons indiqué les valeurs des rapports $[S]/[M]$ correspondantes.

Dans certains cas nous avons également fait des expériences avec 95, 90 et 5 % de monomère, pour mieux définir l'allure des courbes dans ces domaines de concentrations. Nous avons classé les composés utilisés en différents groupes suivant leur composition chimique ou suivant l'aspect des courbes obtenues. Tous nos résultats ont été rapportés à 250 heures d'irradiation, en général par interpolation sur les courbes dilatométriques.

3. ACTION DES HYDROCARBURES BENZÉNIQUES. —

Dans ce groupe, nous avons choisi : le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et le *m*-xylène.

TABLEAU II

Diluant	Exp. N°	[M] (mol/l)	[S/M]	Conversion % (250 h.)	K' (III a)	[η]	$\bar{P}$	K' (VI)
Benzène	67/III	7,3	0,25	2,10	0,95	3,4	9.200	1,70
	67/II	5,8	0,67	2,13	0,94	3,1	8.300	1,27
	67/I	4,1	1,5	2,23	1,00	2,6	6.450	1,29
	88/I	2,1	4,0	2,00	0,70	2,1	4.700	1,13
	88/II	1,1	9,0	1,86	—	1,5	3.020	1,12
Meilleure valeur					0,95			1,20
Toluène.....	100/I	7,1	0,25	2,15	1,32	3,3	9.040	1,95
	100/II	5,5	0,67	2,29	1,49	3,0	7.890	1,26
	100/III	3,7	1,5	2,45	1,45	2,5	6.200	1,27
	100/IV	1,9	4,0	2,49	1,45	1,7	3.660	2,13
	100/V	0,84	9,0	2,25	1,12	1,2	2.310	2,00
Meilleure valeur					1,45			1,70
Éthylbenzène.....	110/I	6,9	0,25	2,85	5,6	2,9	7.700	4,3
	110/II	5,2	0,67	3,73	6,9	2,1	4.900	5,5
	110/III	3,4	1,5	3,72	4,9	1,2	2.280	9,8
	110/IV	1,7	4,0	4,55	9,6	1,1	1.920	8,2
	110/V	0,82	0,9	3,30	2,3	0,42	500	4,4
Meilleure valeur					6,5			6,0
<i>m</i> -xylène.....	112/II	6,9	0,25	3,34	8,5	3,2	8.850	2,7
	112/III	5,2	0,67	3,03	4,1	2,7	6.920	2,3
	112/I	3,4	1,5	3,64	4,7	2,0	4.610	3,2
	112/IV	1,7	4,0	3,90	4,5	1,3	2.600	4,4
	112/V	0,80	9,0	2,54	—	1,1	2.020	3,1
Meilleure valeur					4,5			3,0

TABLEAU III

Diluant	Exp. N°	[M] (mol/l)	[S/M]	Conversion % (250 h.)	K' (III a)	[η]	$\bar{P}$	$\bar{P}$ calculé
Bromure d'éthyle	109/I	7,5	0,25	4,22	18,7	2,7	6.700	
	109/II	6,1	0,67	6,00	20,2	1,3	3.650	
	109/III	4,3	1,5	5,15	7,6	0,95	1.580	
	109/IV	2,4	4,0	5,31	5,8	0,45	556	
	109/V	1,2	9,0	4,00	2,9	0,21	192	
Chloroforme	104/II	7,4	0,25	6,85	46,5	1,8	3.750	
	104/III	6,0	0,67	7,90	30,0	1,2	2.070	
	104/IV	4,3	1,5	8,30	21,2	0,70	1.030	
	104/V	2,3	4,0	7,52	12,2	0,32	356	
	104/VI	1,2	9,0	6,58	8,1	0,20	182	
Tétrachlorure de carbone	102/II	8,4	0,05	7,50	242	2,6	6.500	$K' = 200$ $C = 0,0024$ 2.150 1.320 890 355 183 80
	102/III	8,0	0,11	7,60	124	1,2	2.200	
	94/I	7,5	0,25	10,45	97	0,62	865	
	94/II	5,9	0,67	10,65	62	0,30	326	
	94/III	4,1	1,5	10,30	37	0,20	182	
	94/IV	2,1	4,0	9,60	24	0,13	96	
	94/V	1,0	9,0	8,70	17	0,08	—	
Diphénylméthane.....	111/I	6,4	0,25	5,57	35	1,9	4.750	$K' = 50$ $C = 8,10^{-5}$ 2.800 1.700 1.100 — —
	111/II	4,5	0,67	5,52	19	1,5	2.950	
	111/III	2,7	1,5	5,32	14	1,0	1.580	
	111/IV	1,3	4,0	5,00	9,5	—	—	
	111/V	0,66	9,0	4,00	5,8	—	—	

Nous voyons que les courbes expérimentales sont très différentes des courbes théoriques et que la « constante » K' décroît quand la dilution augmente. L'examen des courbes suggère que le solvant ajouté produit un « effet d'inhibition » d'autant plus important qu'il est plus concentré.

Un effet d'inhibition analogue a été trouvé dans la polymérisation thermique du styrolène en présence de tétrachlorure de carbone par SUESS, PILCH et

l'ont montré GUNTHER et ses collaborateurs (^{30, 31}). Ces auteurs ont trouvé que l'irradiation par les rayons X d'un mélange d'hydrocarbure et de chloroforme ou de tétrachlorure de carbone donnait lieu à la formation d'acide chlorhydrique par une réaction en chaîne, les porteurs de chaîne étant les atomes Cl et H.

Dans notre cas il y a peut-être compétition entre les deux réactions en chaîne : formation de HCl et polymérisation. Ceci expliquerait l'inhibition observée

pour les composés halogénés. Cependant comme le diphenylméthane se comporte de manière semblable (voir courbe), il faut envisager aussi un autre mécanisme, lié peut-être à l'important transfert de tous ces composés, qui peut conduire à des radicaux peu réactifs du type $\text{CCl}_3\cdot$ ou $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{—CH}\cdot$ (« transfert désactivant ») (^{32, 33}).

Enfin nous pouvons remarquer que le désaccord avec la théorie apparaît d'autant plus tard que l'accélération, produite par le solvant considéré, est plus petite. Cet effet peut donc avoir la même origine que la déviation de l'équation cinétique, que nous avons trouvée pour les carbures benzéniques, aux fortes dilutions.

On peut évaluer les constantes K' en comparant les courbes expérimentales aux courbes calculées, qui coïncident avec elles aux fortes concentrations en styrolène, où l'« effet d'inhibition » est moins marqué (fig. 6). On trouve ainsi les valeurs suivantes :

	K'
Bromure d'éthyle	20
Chloroforme.....	50
Tétrachlorure de C.....	200
Diphénylméthane	50

Avec ces valeurs, on peut calculer d'après la formule (VI) les masses moléculaires théoriques des polymères formés en présence de tétrachlorure de carbone et de diphénylméthane pour

lesquels les constantes de transfert sont connues (^{25, 4}). Nous avons porté ces valeurs calculées dans la 9^e colonne du tableau III. Nous voyons que si l'accord est assez bon pour le tétrachlorure de carbone, il est beaucoup moins bon pour le diphénylméthane. Ceci ne peut d'ailleurs pas servir à confirmer les valeurs de K' trouvées, car l'accord entre les valeurs de P calculées et mesurées, pour le tétrachlorure de car-

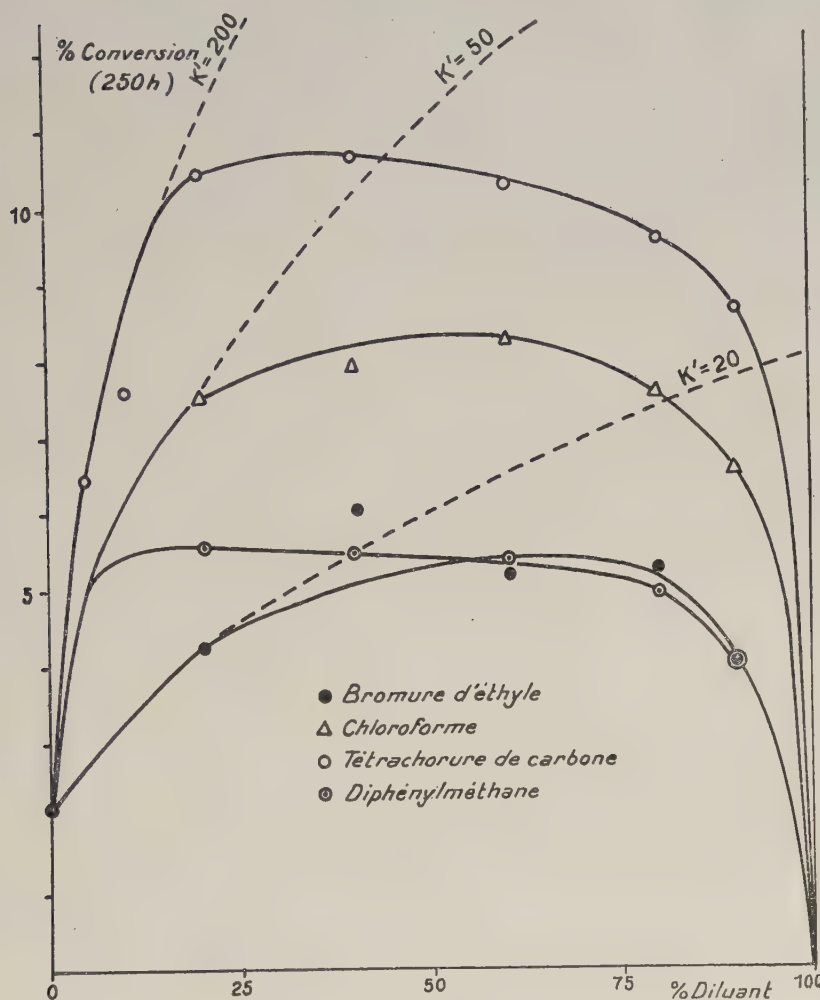


Fig. 6.

RUDORFER (²⁸) et par BREITENBACH et MASCHIN (²⁹). Ces derniers auteurs attribuaient cet effet d'inhibition à une libération d'acide chlorhydrique pendant la réaction. Toutefois GREGG et MAYO (¹⁴) n'ont trouvé ni inhibition, ni formation de HCl dans des conditions analogues.

Dans nos conditions d'expérience, l'irradiation conduit à la formation d'acide chlorhydrique comme

bone est dû à l'important transfert de celui-ci qui détermine à lui seul les masses moléculaires.

Les valeurs de K' trouvées ici ne peuvent donc constituer qu'un ordre de grandeur.

5° ACTION DES AMINES. — On sait que les amines sont des inhibiteurs de polymérisation (³⁴, ³⁵). Cependant dans nos expériences, en ajoutant des amines au styrolène, nous avons observé une assez forte accélération. Cette accélération est due à la fragilité de la liaison $C = NH_2$ aux rayonnements, comme l'a déjà

définir une constante d'inhibition (³⁵, ³⁶) d'après la relation :

$$K_i = \frac{v_0 - v}{v [Inh]}$$

où v et v_0 représentent respectivement les vitesses de polymérisation avec et sans inhibiteur et $[Inh]$ la concentration de l'inhibiteur. Nous avons groupé les valeurs de K_i dans la dernière colonne du tableau IV.

Ici encore nous avons déterminé les constantes K' en juxtaposant les courbes théoriques et expérimentales. Nous trouvons la valeur $K' = 80$ pour les butyl-, dibutyl- et benzylamine et $K' = 20$ pour l'aniline. Cette différence pourrait être due à un pouvoir inhibiteur plus grand pour l'aniline. Mais l'examen des valeurs de K_i montre que l'amine la plus inhibitrice est la benzylamine (ceci est en bon accord avec les résultats de K₁A-K₁HWE JEU et ALYEA (³⁵)).

L'accélération plus petite causée par l'aniline doit par conséquent être rattachée à une plus grande stabilité de cette amine aux rayons γ .

6° ACTION DES ALCOOLS. — Avec les alcools, nous avons rencontré une nouvelle complication due à la précipitation du polymère. Celui-ci devient insoluble dans le milieu réactionnel à partir d'une certaine teneur en alcool (30-40 % suivant l'alcool considéré) et se sépare de la solution.

Nous avons étudié l'action des alcools suivants : méthanol, propanol-1, propanol-2, butanol-1, tertio-butanol, octanol-1, octanol-2 et alcool benzylique.

Les courbes obtenues sont représentées sur la figure 8.

Comme on le voit, le phénomène est ici beaucoup plus complexe. Examinons d'abord le cas des alcools suivants :

Méthanol, propanol-1, propanol-2, butanol-1, tertio-butanol et octanol-1 dont les courbes sont semblables.

On peut distinguer sur ces courbes trois parties différentes :

1° De 0 % à 20-30 % d'alcool. La vitesse croît rapidement avec la dilution et les courbes présentent le même aspect que pour les autres diluants.

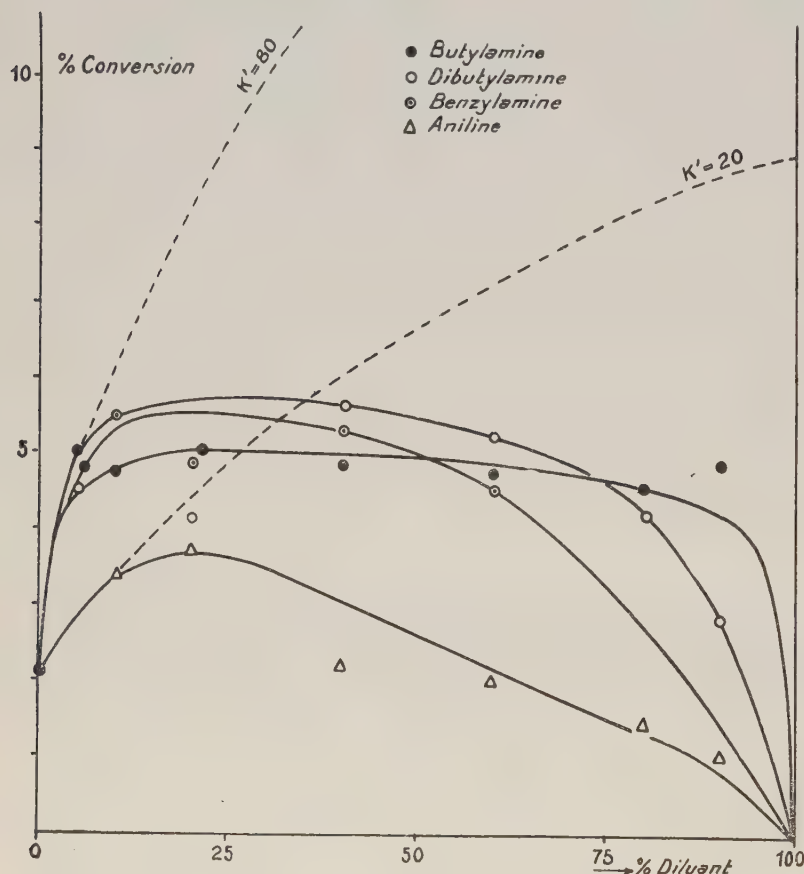


Fig. 7.

montré BREGER (²³) et l'accélération produite par l'augmentation du nombre de radicaux libres disponibles l'emporte donc sur le pouvoir inhibiteur. Nous avons utilisé la butylamine, la dibutylamine, la benzylamine et l'aniline.

Les résultats sont résumés dans le tableau IV et sur la figure 7.

On voit sur la figure 7 que les courbes obtenues ressemblent à celles que nous avons trouvées pour les composés halogénés.

Il y a également un effet d'inhibition: On peut

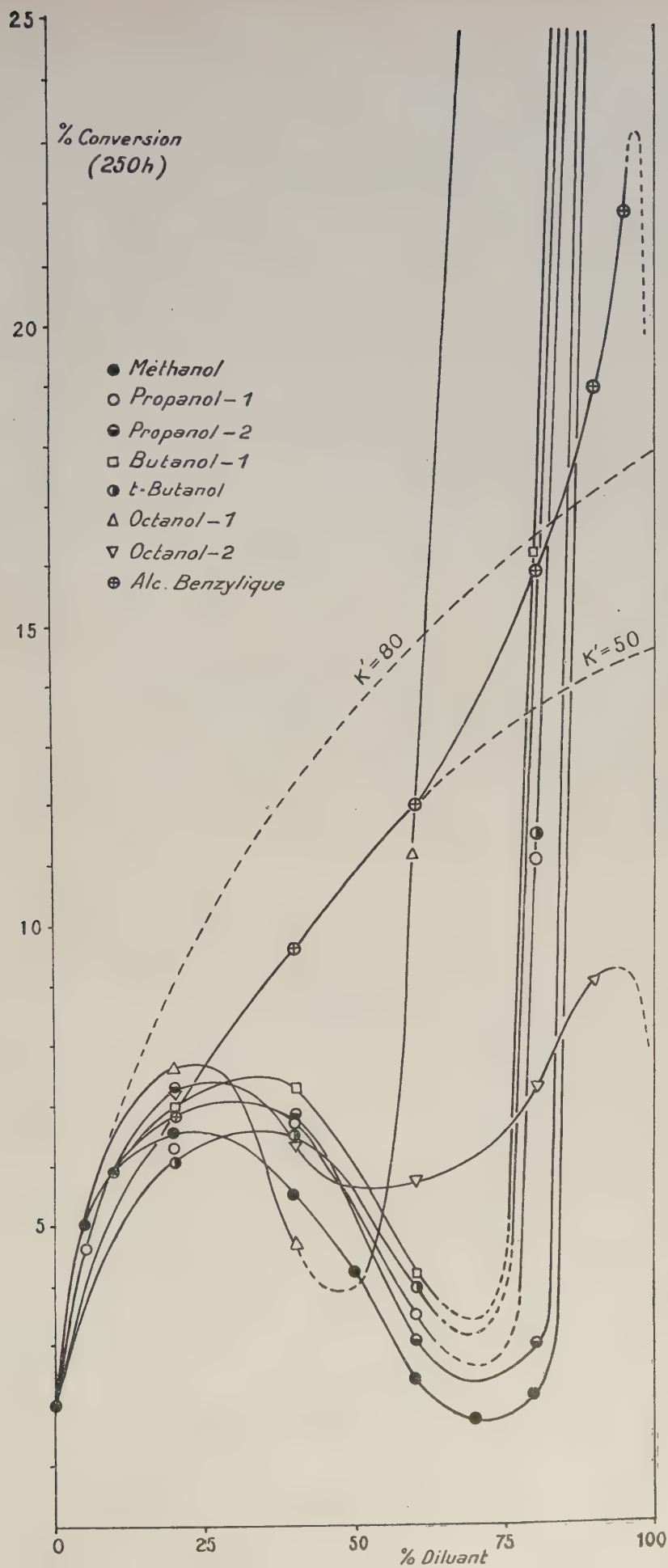


Fig. 8.

TABLEAU IV

Diluant	Exp. N°	[M] (mol/l)	[S/M]	Conversion % (250 h.)	K' (III a)	$[\eta]$	$\bar{P}$	K' (VI)	K _i
Butylamine	106/I	8,2	0,075	4,80	63	2,7	6800	21	—
	65/II	8,0	0,11	4,73	43	2,0	4470	45	0,30
	65/I	7,2	0,25	4,85	23	1,6	3360	39	0,40
	106/II	5,6	0,67	5,50	17	1,2	2100	40	0,30
	106/III	3,8	1,5	4,74	7,3	0,80	1250	50	0,34
	106/IV	2,0	4,0	4,55	5,0	0,40	480	—	0,33
	106/V	1,0	9,0	4,90	5,3	0,30	336	—	0,29
Dibutylamine.....	107/I	7,5	0,11	5,50	66	1,7	3650	74	0,16
	107/II	6,4	0,25	4,12 ?	21	1,6	3180	44	0,63
	107/III	4,5	0,67	5,60	21	1,0	1730	63	0,38
	107/IV	2,6	1,5	5,25	13	0,70	1060	63	0,46
	107/V	1,3	4,0	4,20	6,7	0,40	480	—	0,57
	107/VI	0,60	9,0	2,80	2,8	—	—	—	—
Benzylamine	101/I	8,3	0,06	4,53	71	1,7	3450	160	—
	101/II	7,9	0,11	5,47	62	1,3	2500	170	1,52
	101/III	7,1	0,25	4,87	23	1,1	1830	140	4,2
	101/IV	5,4	0,67	5,40	15	0,64	900	225	3,5
	101/V	3,6	1,5	4,63	7,5	0,43	485	—	4,0
Aniline	113/I	8,0	0,11	3,40	17,5	2,9	7500	10,5	0,15
	52	7,3	0,25	3,72	12,0	2,1	4800	13,7	0,27
	113/II	5,8	0,67	2,20	1,1	1,4	2650	24,2	0,52
	113/III	4,0	1,5	2,00	0,70	1,0	1730	26,5	0,51
	113/IV	2,1	4,0	1,46	0,27	0,62	870	—	0,65
	113/V	1,1	9,0	1,08	0,13	0,40	480	—	1,0

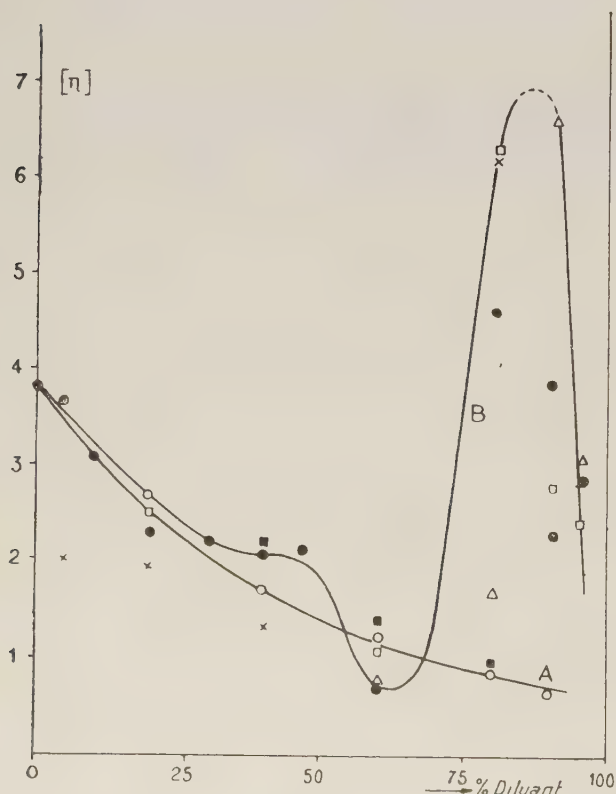


Fig. 9.

2° De 30 % à 70 % d'alcool. — La vitesse passe par un maximum pour une concentration légèrement inférieure au point de précipitation du polymère. A partir de cette concentration, la vitesse décroît rapidement.

3° Concentrations en alcool supérieures à 70 %. La vitesse croît à nouveau très rapidement et atteint un maximum très aigu vers 90-95 % d'alcool. Pour cette concentration, la vitesse est 20 à 30 fois plus grande que celle qui correspond à la polymérisation du styrolène pur (voir aussi tableau V).

La variation des viscosités intrinsèques du polymère formé suit une courbe parallèle à celle des vitesses (fig. 9).

Au lieu de décroître régulièrement avec la dilution comme pour les autres diluants (courbe de type A), les viscosités intrinsèques tombent brusquement en même temps que les vitesses, pour 30-40 % d'alcool et, pour les fortes dilutions (vers 80 % d'alcool), elles augmentent fortement pour atteindre le double de la viscosité du styrolène polymérisé sans diluant.

En même temps, l'aspect du polymère précipité change avec la dilution. Dans le domaine de concentration correspondant à la deuxième partie de la courbe des vitesses (30-70 % d'alcool) le polymère se décante et forme un *coacervat transparent*, assez fluide. Ceci correspond à la chute des vitesses et des

masses moléculaires. Pour des dilutions plus grandes (70-80 % d'alcool) le coacervat devient plus visqueux et rigide. Pour une certaine concentration, variable avec l'alcool envisagé (mais qui correspond toujours à 2-3 mol/l de styrolène), le coacervat devient très rigide et *opaque*. Pour des dilutions encore plus grandes, le polymère se dépose sous forme de poudre. Les grains de cette poudre s'accrochent durant la réaction et forment une pellicule continue sur les parois de l'ampoule. Cette pellicule se forme pour une concentration bien définie, variable avec chaque alcool (90 % pour le méthanol, 85 % pour le propanol-1, 80 % pour le butanol-1, 60 % pour l'octanol-1). Elle est blanche, opaque, non adhérente et constitue une masse caoutchouteuse, qui, en séchant, donne une masse cornée compacte.

Pour des dilutions encore plus grandes, les grains de poudre ne s'accrochent plus et le polymère qu'on recueille à la fin de l'expérience présente l'aspect d'une poudre extrêmement fine (*).

Avec l'apparition du polymère en poudre, la réaction cesse d'être stationnaire. La conversion n'est plus proportionnelle au temps mais sensiblement proportionnelle à t^2 . De plus, la loi en $I^{1/2}$ n'est plus valable (**). Enfin, on observe une post-polymérisation, c'est-à-dire que la polymérisation se poursuit à l'obscurité après arrêt de l'irradiation, cette post-polymérisation pouvant se prolonger assez longtemps avec une vitesse décroissante (voir plus loin).

Interprétation. — Pour les faibles dilutions, qui correspondent à la première partie de la courbe, la polymérisation suit le même mécanisme que dans les cas déjà étudiés, avec une accélération très importante due à la fragilité de la fonction alcool ($K' = 50-80$).

Sur la deuxième partie de la courbe la diminution simultanée de la vitesse et des masses moléculaires peut s'expliquer soit par une diminution brusque de la vitesse de propagation, soit par une augmentation de la vitesse de terminaison.

Une diminution de la vitesse de propagation signifierait que la réaction de propagation est ralentie par la diffusion du monomère dans le coacervat, décrit plus haut, qui doit contenir la plupart des chaînes croissantes. Mais d'après WALLING, BRIGGS et

MAYO (³⁷), qui appliquent la formule de Rabino-witch (³⁸) aux réactions de polymérisation contrôlées par diffusion, un ralentissement ne peut se produire que pour des réactions dont les énergies d'activation sont petites, inférieures à 4 kcal. pour des petites molécules, inférieures à 8 kcal. pour les molécules de polymère. Or la réaction de propagation qui met en jeu des molécules de monomère a une énergie d'activation de 7 à 9 kcal dans le cas du styrolène (^{39, 40}). L'hypothèse d'une réaction de propagation, contrôlée par diffusion, est donc à rejeter.

Par contre, une augmentation de la vitesse de terminaison s'explique très bien en observant que les chaînes croissantes sont rassemblées dans le coacervat ou dans des micelles et que par suite la concentration locale de ces chaînes est beaucoup plus grande que la concentration globale. Or la vitesse de terminaison est proportionnelle au carré de la concentration de ces chaînes. Elle sera donc fortement accrue en raison de l'hétérogénéité du milieu, et de l'agglomération des chaînes croissantes.

La troisième partie de la courbe correspond à un phénomène totalement différent. Ici pour interpréter à la fois l'accroissement de la vitesse et des masses moléculaires, il faudrait supposer ou bien une accélération brusque de la propagation, ou bien un ralentissement de la terminaison. Il y a peu de raisons pour admettre le premier mécanisme. Par contre, le second ralentissement de la terminaison, est confirmé par l'ensemble des observations faites sur « l'effet de gel » (« gel effect »).

L'apparition simultanée du polymère en poudre et de la post-polymérisation semble indiquer une sorte de répulsion, entre les chaînes de polymère. Des clichés de ces poudres, pris au microscope électronique, montrent que les grains individuels ont des dimensions correspondant à l'accolement d'un très petit nombre de macromolécules (diamètre des grains de l'ordre de 1000 Å).

Il semble donc que les particules de polymère n'ont plus tendance à s'agglomérer, ce qui s'expliquerait en particulier en admettant que les chaînes sont repliées sur elles-mêmes et entourées d'une couche de molécules d'alcool orientées (les groupements OH étant probablement dirigés vers l'extérieur). L'existence de cette « couche protectrice » ne gêne pas la réaction de propagation, les molécules de monomère pouvant facilement diffuser à travers cette couche, mais elle doit fortement gêner la terminaison par interaction de deux chaînes croissantes. Cela conduit à la formation de chaînes à durée, de vie très longue, pouvant continuer à croître après arrêt de l'irradiation et

(*) Pendant l'irradiation les grains de polymère s'assemblent parfois et forment de longs filaments collés par une extrémité sur les parois de l'ampoule. Ce phénomène n'a pas encore reçu d'explication.

(**) Nous retrouvons ici partiellement les résultats de DAINTON déjà décrits.

TABLEAU V

Diluant	Exp. N°	[M] (mol/l)	[S/M]	Conversion % (250 h.)	K' (III a)	[η]	$\bar{P}$	K' (VI)
Méthanol	49/I	8,6	0,05	5,0	98	3,7	10.500	2,0
	49/II	8,4	0,11	5,9	68	3,1	8.250	7,1
	40/II	8,0	0,25	6,55	40	2,3	5.600	11,5
	49/III	7,1	0,67	5,47	11,5	2,2	5.000	5,8
	49/IV	6,5	1,1	4,20	4,0	2,1	4.600	4,1
	66/I	5,8	1,5	2,40	0,7	0,75	1.150	6,2
	49/V	4,8	2,4	1,25	0,25	—	—	—
	88/IV	3,6	4,0	2,10	—	4,6	14.400	—
	88/V	2,1	9,0	30,6	—	3,9	11.500	—
	98/V	1,1	19,0	22,8	—	2,9	7.700	—
Propanol-1	80/III	8,5	0,05	4,67	80	2,0	4.500	95
	80/I	7,5	0,25	6,85	49	1,90	4.300	23
	80/IV	6,1	0,67	6,73	21,2	1,40	2.600	25,5
	80/V	4,4	1,5	3,47	2,75	0,75	1.150	54
	80/VI	2,4	4,0	11,1	—	6,2	22.000	—
	88/VI	1,3	9,0	26,7	—	2,3	5.370	—
	98/VI	0,65	19,0	31,2	—	2,4	5.750	—
Propanol-2	108/VI	7,1	0,25	7,30	54	2,5	5.850	10
	108/V	6,1	0,67	6,80	21,6	2,2	5.000	5,8
	108/IV	4,4	1,5	3,06	2,2	0,75	1.150	5,8
	108/III	2,4	4,0	2,95	1,6	1,7	3.650	—
	108/II	1,6	6,8	37,0	—	6,6	24.000	—
	108/I	0,83	11,0	37,5	—	3,1	8.350	—
Butanol-1.....	95/I	7,2	0,25	6,95	50	2,5	5.850	10
	95/II	5,7	0,67	7,30	27	2,2	5.000	5,5
	95/III	4,0	1,5	4,17	5,1	1,1	1.920	21
	95/IV	2,1	4,0	16,0	—	6,3	22.000	—
	95/V	1,1	9,0	33,5	—	2,8	7.300	—
	98/VIII	0,48	19,0	34,0	—	2,4	5.750	—
<i>t</i> -Butanol	103/I	7,2	0,25	6,05	36	2,0	7.300	4,8
	103/II	5,7	0,67	6,50	21,3	2,2	5.000	5,75
	103/III	3,9	1,5	3,90	4,6	0,92	1.530	33
	103/IV	2,1	4,0	1,50	—	6,2	22.000	—
	103/V	1,1	9,0	53,0	—	3,8	11.000	—
	103/VI	0,52	19,0	45,0	—	3,5	9.500	—
Octanol-1.....	99/I	6,5	0,25	7,60	69	2,5	5.850	10
	99/II	4,6	0,67	4,65	12,7	1,4	2.680	24
	99/III	2,8	1,5	11,2	—	4,4	13.400	—
	99/IV	1,3	4,0	76	—	5,2	22.000	—
	99/V	0,66	9,0	55	—	2,2	5.000	—
	99/VI	0,33	19,0	32	—	1,1	1.820	—
Octanol-2.....	97/I	6,4	0,25	7,22	63	2,5	5.850	10
	97/II	4,6	0,67	6,36	25,5	1,7	3.740	11,4
	97/III	2,8	1,5	5,72	15,2	1,2	2.060	18,5
	97/IV	1,3	4,0	7,32	21,0	0,82	1.300	17,5
	97/V	0,68	9,0	9,05	29,0	0,64	920	17
Alc. benzylique	115/I	7,1	0,25	6,8	40	2,2	5.000	15,5
	115/II	5,5	0,67	9,6	50	1,7	3.750	11,4
	115/III	3,7	1,5	12,0	52	1,4	2.700	10,3
	115/IV	1,9	4,0	16,0	68	1,0	1.730	4,7
	115/V	0,97	9,0	19,0	91	0,80	1.250	9,1
	115/VI	0,48	19,0	21,9	102	0,60	880	6,8

donnant des macromolécules de degré de polymérisation élevé.

Il en résulte également une accumulation du nombre de chaînes croissantes au cours de l'irradiation, la création de nouvelles chaînes n'étant pas compensée par la terminaison, ce qui explique l'apparition d'un état non stationnaire.

Enfin la réaction de terminaison peut être contrôlée par diffusion (³⁷) (énergie d'activation de 2 à 3 kcal).

L'alcool benzylique se comporte différemment. Cet alcool ne précipite pas le polymère, et les résultats observés sont très différents (fig. 8 et tabl. V).

On voit que la courbe expérimentale suit assez bien la loi cinétique avec $K' = 50$, jusqu'à 60 % d'alcool benzylique. Pour des dilutions plus grandes il se produit une accélération anormale, moins prononcée cependant que pour les autres alcools. Parallèlement, les masses moléculaires sont « trop grandes » dans ce domaine. En effet, les valeurs de K' calculées d'après l'équation VI, décroissent avec la dilution (colonne 9 du tableau V). Mais ici encore l'augmentation des masses moléculaires est moins prononcée que pour les autres alcools. Enfin la vitesse reste constante au cours du temps jusqu'à une concentration de 95 % d'alcool, et il n'y a pas de post-polymérisation.

Nous nous trouvons donc ici en présence d'un « effet de gel atténué ». Comme l'alcool benzylique est un très mauvais solvant du polystyrène, il est possible que pour les fortes dilutions, le milieu devienne hétérogène. Pour expliquer les effets observés, il faut admettre que les macromolécules sont entourées d'un nuage de molécules d'alcool, plus ou moins orientées, qui laisse facilement diffuser les molécules de monomère, mais qui gêne la recombinaison des chaînes croissantes. Cependant comme ces chaînes ne sont pas précipitées, elles sont plus mobiles que dans le cas des autres alcools, et en particulier leur durée de vie moyenne reste assez courte, ce qui est suggéré par l'absence de post-polymérisation.

Avec l'octanol-2 nous avons observé des phénomènes intermédiaires.

Ici le polymère précipite vers 40 % d'alcool, cette

précipitation s'accompagne d'une diminution de la vitesse comme pour les autres alcools aliphatiques. Mais, pour les dilutions plus fortes, il n'y a qu'une très légère augmentation de la vitesse. En outre la vitesse reste toujours constante au cours du temps et il n'y a pas de post-polymérisation. Enfin pour 80 et 90 % d'octanol-2, le polymère forme une poudre, mais les masses moléculaires continuent à décroître régulièrement avec la dilution (tableau V). L'effet de gel est donc ici également très atténué.

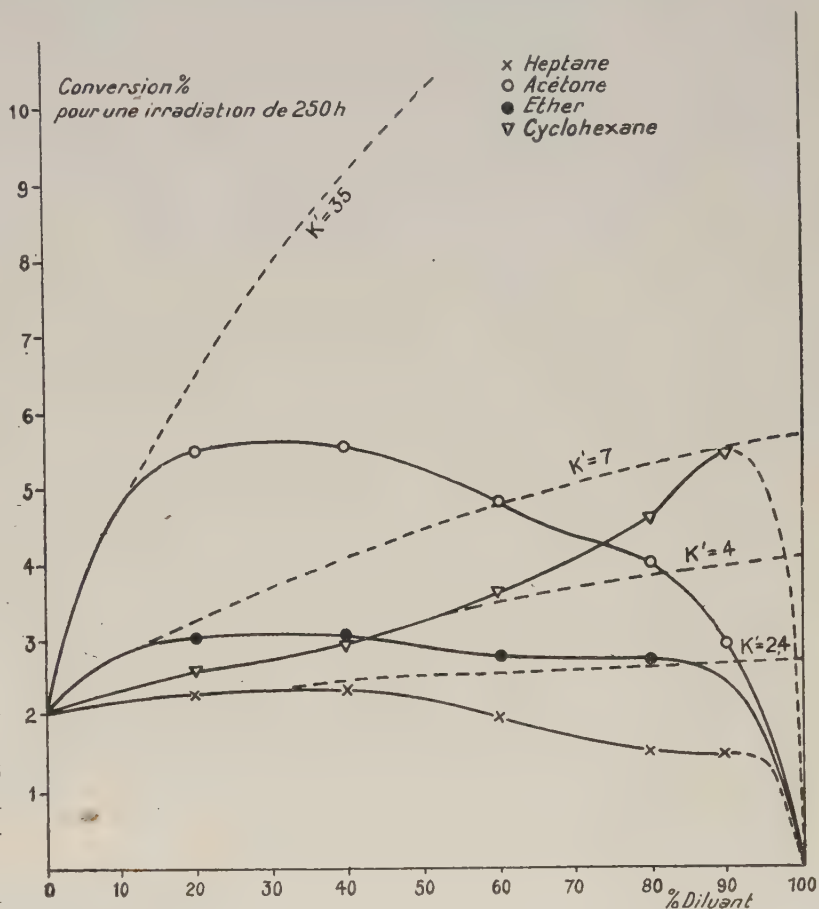


Fig. 10.

Si notre hypothèse précédente (formation d'une couche protectrice de molécules d'alcool orientées), est exacte, on peut penser que pour l'octanol-2, la couche protectrice se forme plus difficilement, ou en tout cas, est plus « poreuse », en raison de la dissymétrie de la molécule de l'octanol-2, qui ne peut pas s'orienter aussi complètement que dans les cas où le groupement OH est en bout de chaîne, ou occupe une position centrale, comme pour le propanol-2 et le tertibutanol.

Mais de toutes façons, cette interprétation qui ne

TABLEAU VI

Diluant	Exp. N°	[M] (mol/l)	[S/M]	Conversion % (250 h.)	K' (III a)	[η]	$\bar{P}$	K' (VI)
Heptane.....	84/IV	6,7	0,25	2,30	2,30	2,4	5.770	10,2
	84/I	4,7	0,67	2,36	2,15	1,7	3.460	13,5
	84/II	3,4	1,5	1,93	1,1	0,92	1.490	4,30
	84/III	1,4	4,0	1,51	0,6	0,45	566	94
	84/V	0,76	9,0	1,46	0,6	0,40	480	32
Cyclohexane.....	67/IV	7,1	0,25	2,62	3,8	3,2	8.750	2,30
	65/IV	5,4	0,67	2,96	3,5	2,7	6.750	2,48
	65/III	3,7	1,5	3,67	4,5	2,0	4.600	3,20
	67/V	1,8	4,0	4,62	5,7	1,5	2.980	3,15
	80/II	0,93	9,0	5,46	7,25	1,2	2.120	2,87
	102/IV	0,46	19,0	5,80	7,40			
Acétone.....	96/I	7,5	0,25	5,58	28,5	2,9	7.700	4,0
	96/II	6,2	0,67	5,56	13,8	2,2	5.200	5,2
	96/III	4,5	1,5	4,80	6,3	1,4	2.640	11
	96/IV	2,5	4,0	4,0	3,1	0,76	1.150	20
	96/V	1,3	9,0	2,93	1,4	0,60	835	187
Éther.....	83/V	7,2	0,25	3,04	6,5	2,5	6.150	8,8
	83/I	5,4	0,67	3,01	3,7	1,8	3.840	10,8
	83/II	3,7	1,5	2,76	2,1	1,2	2.060	18
	83/III	1,9	4,0	2,74	1,8	0,40	634	74
Sulfure de carbone.....	117/I	7,8	0,25	1,89	—	3,2	8.650	2,5
	117/II	6,5	0,67	2,50	3,90	2,2	5.200	5,50
	117/III	4,9	1,5	2,25	1,80	1,6	3.360	6,50
	117/IV	2,8	4,0	2,15	0,65	1,2	2.210	6,0
	117/V	1,5	9,0	1,75	0,35	0,96	1.630	4,9

repose que sur un seul exemple, ne peut être considérée comme définitive et ce problème nécessite une étude plus approfondie.

Remarquons encore que, pour tous les alcools, les constantes K' calculées à partir des masses moléculaires sont toujours sensiblement plus petites que les constantes déterminées à partir des vitesses ($K' = 10$ à 20 au lieu de 50 à 80). Ceci est peut-être lié au phénomène d'adsorption préférentielle par le polymère, des molécules de bon solvant (ici le styrolène monomère), adsorption observée dans les solutions de solvant-précipitant^(15, 41). Dans ce cas la concentration locale du monomère auteur des chaînes croissantes est plus grande que la concentration moyenne et en particulier la vitesse de propagation doit être plus grande. Il en résulterait à la fois une augmentation de la vitesse globale, et des masses moléculaires, ce qui conduirait pour le calcul de la constante K' à des valeurs trop grandes à partir de la vitesse, trop petites à partir des masses moléculaires.

Mais cette question de l'influence de l'adsorption préférentielle, sur la vitesse de polymérisation et sur les masses moléculaires des polymères formés, n'est pas encore tranchée.

Nous avons choisi pour la constante K' des alcools,

la valeur 50-80 trouvée à partir des vitesses qui donnent les résultats les mieux reproductibles, mais cette valeur doit être considérée comme une limite supérieure.

7° ACTION D'AUTRES DILUANTS. — Dans ce groupe nous avons classé des précipitants et mauvais solvants du polymère comme l'heptane, le cyclohexane, l'acétone et l'éther ainsi que le sulfure de carbone. Les résultats sont groupés dans le tableau V et sur la figure 10.

A) *Heptane*. — Avec l'heptane nous retrouvons tous les phénomènes déjà observés avec l'octanol-2 : précipitation du polymère vers 50 % de diluant, accompagnée d'un ralentissement de la vitesse et formation de polymère en poudre à partir de 90 % de diluant, sans apparition de l'état non stationnaire ou de la post-polymérisation. Sur la courbe, on remarque une irrégularité vers cette concentration, sans que l'on puisse parler d'accélération. La constante K' obtenue en ajustant les courbes théoriques à la courbe expérimentale est assez petite $K' = 2,4$. Les masses moléculaires sont toutes trop petites par rapport à la théorie ($K'_{(VI)}$ trop grand).

B) *Cyclohexane*. — La courbe du cyclohexane

(fig. 10) est en tous points semblable à celle que nous avons décrite pour l'alcool benzylique. Jusqu'à une concentration de 60 % de diluant les points expérimentaux se placent sur la courbe théorique calculée pour $K' = 4$. Pour des dilutions plus grandes il y a une accélération anormale qui précède la précipitation. Dans le cas du cyclohexane, nous avons pu observer la précipitation du polymère pour une concentration de 95 % de diluant. Le polymère forme alors des flocons translucides, qui se déposent sur les parois de l'ampoule.

Comme dans le cas des alcools, la constante K' calculée à partir des masses moléculaires, est plus petite que la constante K' déduite des vitesses.

C) *Acétone*. — Avec l'acétone, le polymère précipite à partir de 80 % de diluant et forme un coacervat transparent. Ce phénomène s'accompagne d'une diminution assez brusque de la vitesse et des masses moléculaires (tableau VI). La constante K' ajustée pour la première partie de la courbe est : $K' = 35$.

D) *Ether*. — La courbe obtenue avec l'éther est semblable à la courbe observée avec l'acétone. L'accélération initiale correspond à $K' = 7$, ensuite on observe une chute de la vitesse et des poids moléculaires pour 60 % de diluant environ.

E) *Sulfure de carbone*. — Avec le sulfure de carbone, la vitesse décroît fortement pour les faibles dilutions (on trouve une valeur négative pour K'). Ensuite la vitesse croît légèrement, puis décroît à nouveau rapidement avec la dilution. En même temps il y a libération de soufre pendant l'irradiation. Le soufre ainsi formé doit être responsable de la forte inhibition observée. L'effet inhibiteur du soufre sur la polymérisation a déjà été signalé par SCHULZ⁽³⁶⁾.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) H. MARK et R. RAFF. — *High Polymeric Reactions*, New York, 1941.
- (2) M. BURTON. — *J. phys. coll. chem.*, 1947, **51**, 611.
- (3) F. S. DAINTON. — *Research*, 1948, **1**, 486.
- (4) H. EYRING, J. O. HIRSCHFELDER et H. S. TAYLOR. — *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 479 et 570.
- (5) D. E. LEA. — *Actions of Radiations on living cells*, New-York, 1947.
- (6) J. WEISS. — *Nature*, 1944, **153**, 748.
- (7) J. WEISS. — *Nature*, 1946, **157**, 584.
- (8) F. L. HOPWOOD et J. T. PHILLIPS. — *Nature*, 1939, **143**, 640.
- (9) E. REXER. — *Reichsber. Phys.* (Beihefte phys. Z.), 1944, **1**, 111.
- (10) F. S. DAINTON. — *Nature*, 1947, **160**, 268.
- (11) F. S. DAINTON. — *J. phys. coll. chem.*, 1948, **52**, 490.
- (12) W. KERN. — *Makromol. Chem.*, 1948, **1**, 199.
- (13) H. W. STARKWEATHER et G. B. TAYLOR. — *J. Am. chem. Soc.*, 1930, **52**, 4708.
- (14) R. A. GREGG et F. R. MAYO. — *J. Am. chem. Soc.*, 1948, **70**, 2373.
- (15) E. KUNST. — Thèse, Paris, 1949.
- (16) H. M. MACKAY et H. W. MELVILLE. — *Trans. Farad. Soc.*, 1949, **45**, 323.
- (17) S. C. LIND et D. C. BARDWELL. — *J. Am. chem. Soc.*, 1926, **48**, 2335.
- (18) S. C. LIND, D. C. BARDWELL et J. H. PERRY. — *J. Am. chem. Soc.*, 1926, **48**, 1556.
- (19) R. E. HONIG et C. W. SHEPPARD. — *J. phys. chem.*, 1946, **50**, 119 et 144.
- (20) I. A. BREGER et V. L. BURTON. — *J. Am. chem. Soc.*, 1946, **68**, 1639.
- (21) R. E. HONIG. — *Science*, 1946, **104**, 27.
- (22) C. W. SHEPPARD et V. L. BURTON. — *J. Am. chem. Soc.*, 1946, **68**, 1639.
- (23) I. A. BREGER. — *J. phys. coll. chem.*, 1948, **52**, 551.
- (24) F. R. MAYO. — *J. Am. chem. Soc.*, 1943, **65**, 2324.
- (25) R. A. GREGG et F. R. MAYO. — *Farad. Soc. Discuss.*, 1947, **2**, 328.
- (26) G. V. SCHULZ, A. DINGLINGER et E. HUSEMANN. — *Z. phys. Chem.*, 1939, **43-B**, 385.
- (27) J. FRANK et E. RABINOWITCH. — *Trans. Farad. Soc.*, 1934, **30**, 120.
- (28) H. SUSS, K. PILCH et H. RUDORDER. — *Z. phys. Chem.*, 1937, **179-A**, 361.
- (29) J. W. BREITENBACH et A. MASCHIN. — *Z. phys. Chem.*, 1940, **187-A**, 175.
- (30) G. CRONHEIM et P. GUNTHER. — *Z. phys. Chem.*, 1930, **9-B**, 201.
- (31) P. GUNTHER, H. S. von der HORST et G. CRONHEIM. — *Z. Elektrochem.*, 1928, **34**, 616.
- (32) P. D. BARTLETT et R. ALTSCHUL. — *J. Am. chem. Soc.*, 1945, **67**, 812.
- (33) P. D. BARTLETT, G. S. HAMMOND et H. KWART. — *Farad. Soc. Discuss.*, 1947, **2**, 342.
- (34) FOORD. — *J. chem. Soc.*, 1940, p. 48.
- (35) KIA-KHWE JEU et N. H. ALYEA. — *J. Am. chem. Soc.*, 1933, **55**, 575.
- (36) G. V. SCHULZ. — *Makromol. Chem.*, 1947, **1**, 94.
- (37) C. WALLING, E. R. BRIGGS et F. R. MAYO. — *J. Am. chem. Soc.*, 1946, **68**, 1145.
- (38) E. RABINOWITCH. — *Trans. Farad. Soc.*, 1937, **33**, 1225.
- (39) C. H. BAMFORD et J. S. DEWAR. — *Farad. Soc. Discuss.*, 1947, **2**, 310.
- (40) H. W. MELVILLE et L. VALENTINE. — *Trans. Farad. Soc.*, 1950, **46**, 210.
- (41) R. H. EWART, C. P. ROE, P. DEBYE et J. R. MacCARTNEY. — *J. chem. phys.*, 1946, **14**, 687.

SUR LA POLYMÉRISATION DES COMPOSÉS VINyliques AMORCÉE PAR LES RAYONS γ . (II)

par ADOLPHE CHAPIRO

Manuscrit reçu le 19-7-50

RÉSUMÉ

L'étude de la polymérisation par les rayons γ , déjà entreprise pour le styrolène, a été étendue à d'autres monomères. L'ensemble des résultats observés, permet de préciser l'action des précipitants sur la cinétique de la polymérisation et en particulier la nature de l'« effet de gel » et de la post-polymérisation. D'autre part la polymérisation par les rayons γ , permet d'étudier l'action des rayonnements sur les liquides organiques, et cette méthode d'investigation apporte des données intéressantes pour la radiochimie.

DEUXIÈME PARTIE

Polymérisation des autres monomères. — Nous avons étendu les expériences faites avec le styrolène (*) aux monomères suivants :

Méthacrylate de méthyle, acrylonitrile, acétate de vinyle, chlorure de vinyle, acrylate de méthyle, butadiène.

Pour les deux premiers monomères nous avons également étudié l'effet de la dilution. La figure 11 représente les courbes de la variation du degré de conversion en fonction du temps pour les différents monomères. Nous allons examiner successivement le cas de chaque monomère.

A) MÉTHACRYLATE DE MÉTHYLE. — *Polymérisation du monomère pur.* — L'examen de la courbe de polymérisation du méthacrylate (fig. 11) montre une courbure caractéristique de l'« effet de gel ». La vitesse croît avec le degré de conversion et l'on ne peut assimiler la courbe à une droite que jusqu'à 1 à 2 % de conversion.

Dans ce domaine, la vitesse est 12 fois plus grande que pour le styrolène. La constante de vitesse globale est :

$$24,10^{-7} \text{ mol/l/sec}$$

Le degré de polymérisation moyen est de 11.700 (tableau VII).

Pour le styrolène nous avons trouvé $\bar{P} = 11.000$. Si nous remarquons que l'on a la relation :

$$\text{Vitesse d'amorçage} = \frac{\text{vitesse globale}}{n\bar{P}^*},$$

Nous pouvons écrire :

$$\frac{\varphi_m I[M]_{\text{méthacrylate}}}{\varphi_m I[M]_{\text{styrolène}}} = 12 \times \frac{n_{st} 11.000}{n_m 11.700}$$

or comme

$$[M]_{\text{méthacrylate}} = 9,42 \text{ mol/l.}$$

$$[M]_{\text{styrolène}} = 8,7 \text{ mol./l}$$

et que $n_{st} \approx n_m$ à basse température (^{39,42}).

On a :

$$\frac{\varphi_m \text{méthacrylate}}{\varphi_m \text{styrolène}} = \frac{8,7}{9,4} \times 12 \times \frac{11.000}{11.700} = 10,5$$

Nous verrons que nous retrouverons par des considérations différentes une valeur assez voisine de celle-ci.

Polymérisation du méthacrylate en présence de benzène. — En présence de benzène, la solution étant moins visqueuse, l'effet de gel est retardé et la vitesse reste constante jusqu'à 5 % de conversion environ (fig. 13).

Les résultats sont résumés dans le tableau VII et sur la figure 12 (courbe I). Nous avons rapporté ici tous nos résultats à 25 heures d'irradiation, en raison de l'effet de gel très marqué pour des irradiations plus longues.

On voit que l'accord avec la théorie est assez bon avec $K' = 0,15$ (**).

La valeur de K' calculée à partir des masses moléculaires est sensiblement plus grande (de l'ordre

(*) n représente le nombre de macromolécules formées par chaîne cinétique $n = 1$ si le transfert par le monomère est nul.

(**) Pour la signification de K' , voir la 1^{re} partie.

(*) Voir 1^{re} partie. *J. chim. phys.*, 1950.

de 0,30). Mais pour ces très petites valeurs de K' la précision est très faible (voir relation (IIIa)).

Polymérisation du méthacrylate en présence de méthanol. — Avec le méthanol, nous retrouvons des complications analogues à celles rencontrées pour le

le polymère se dépose sous forme de poudre et la masse moléculaire devient très grande.

Remarquons que pour le méthacrylate l'effet de gel se produit même en l'absence de précipitants. Mais ceux-ci ont pour effet d'accélérer l'apparition

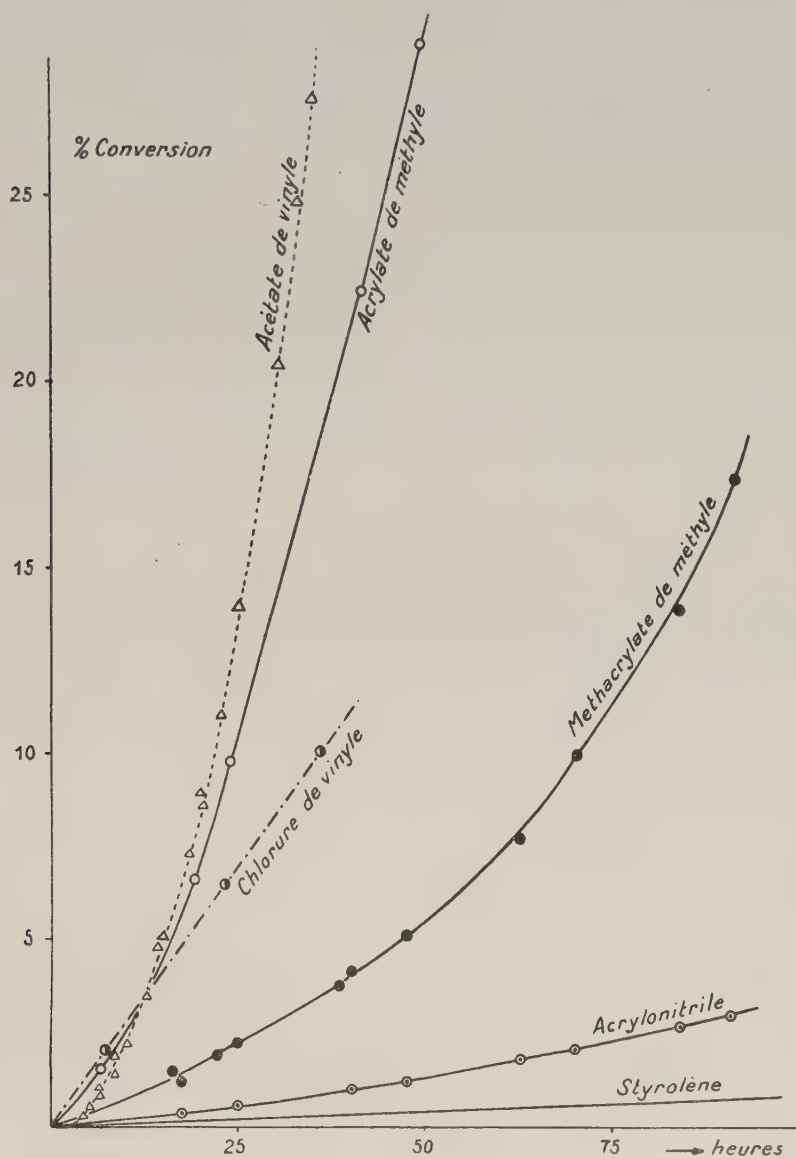


Fig. 11.

styrolène, en raison de la précipitation du polymère.

Les résultats sont résumés dans le tableau VII et sur la figure 12 (courbe II).

La courbe expérimentale suit la relation cinétique pour $K' = 3,7$, jusqu'à 60 % d'alcool environ. Ensuite il y a une accélération très importante. Dans ce domaine de concentrations (80 % d'alcool et plus),

de ce phénomène, alors que les bons solvants la retardent ⁽⁴³⁾ (fig. 13).

Nous n'avons pas observé, pour le méthacrylate, le ralentissement de la polymérisation au moment de la précipitation, que nous avons trouvé pour le styrolène, mais ici le polymère *ne forme pas de coagervat transparent*. Au moment de la précipitation le

TABLEAU VII

Diluant	Exp. N°	[M] (mol/l)	[S/M]	Conversion (25 h.) %	K' (III a)	$[\eta]$	$\bar{P}$	K' (VI)
Benzène	114/I	9,42	0	2,2	—	5,1	11.700	—
	116/I	7,62	0,25	1,97	0,16	5,0	11.500	0,16
	116/II	5,80	0,67	1,78	0,11	4,4	10.500	0,36
	116/III	3,92	1,5	1,64	0,22	3,8	9.300	0,38
	116/IV	1,98	4,0	1,41	0,24	3,2	8.100	0,27
	116/V	1,00	9,0	1,0	0,10	2,2	6.100	0,29
Méthanol	114/II	8,45	0,25	2,85	3,75	5,2	12.000	—
	114/III	7,35	0,67	3,40	3,62	5,0	11.500	—
	114/IV	5,75	1,5	4,0	3,85	6,6	14.200	—
	114/V	3,47	4,0	9,5	12,5	—	—	—
	114/VI	1,92	9,0	20,0	—	—	—	—
	114/VII	0,63	19,0	16,0	—	—	—	—

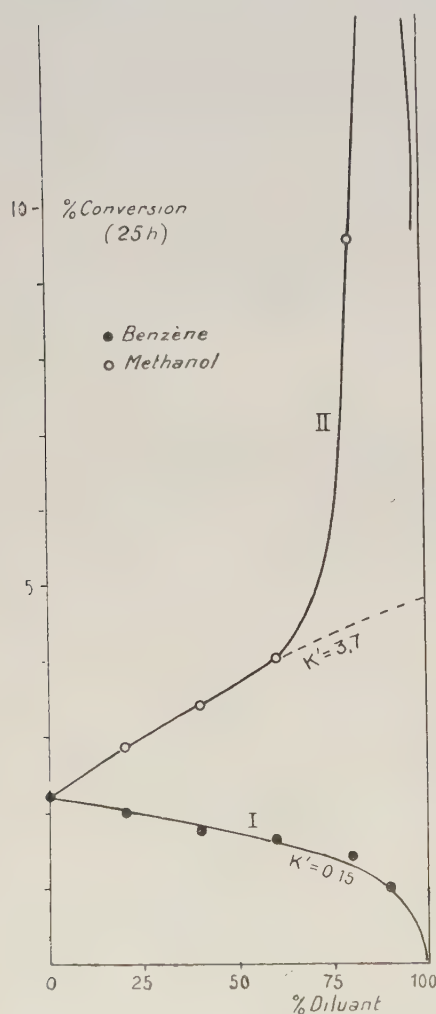


Fig. 12.

polymère ne se décante pas mais forme une masse visqueuse, translucide qui emplit toute l'ampoule.

B) ACRYLONITRILE. — Le polyacrylonitrile étant insoluble dans le monomère, il y a précipitation du polymère même en absence de diluant.

La courbe de polymérisation (fig. 11) présente la même courbure que pour le méthacrylate et, pour la partie rectiligne de la courbe (conversion inférieure

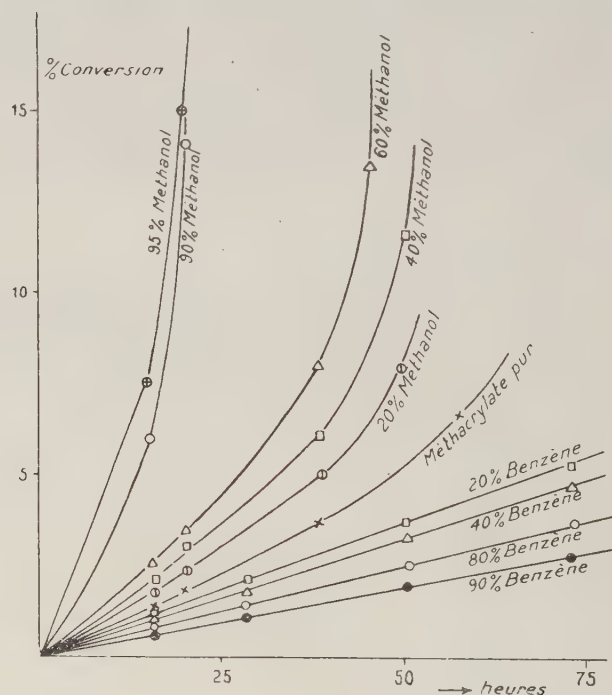


Fig. 13.

à 2-3 %), la vitesse est trois fois plus grande que pour le styrolène — la constante de vitesse globale est

$$5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l/sec.}$$

Nous avons également observé une très importante post-polymérisation. Dans une expérience, cette post-

polymérisation a pu être suivie dilatométriquement pendant deux mois après la fin de l'irradiation, et elle était encore décelable au bout de ce temps (voir plus loin).

Polymérisation de l'acrylonitrile en présence de méthanol. — Nous avons effectué plusieurs expériences avec une seule concentration (20 % de méthanol) et nous avons trouvé un accroissement de la vitesse de polymérisation d'un facteur 1,8. Ceci correspond pour K' à la valeur :

$$K' = 10$$

C) ACÉTATE DE VINYLE. — Avec l'acétate de vinyle nous avons rencontré des difficultés dues à la présence d'impuretés dans le monomère (voir égale-

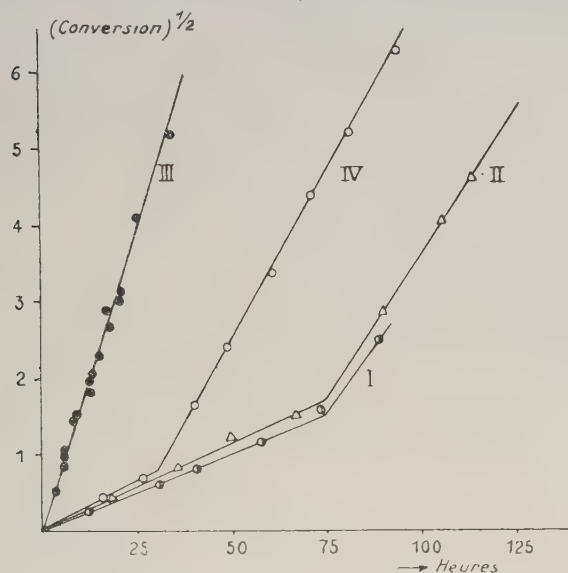


Fig. 14.

ment à ce sujet CUTHBERTSON, GEE et RIDEAL ⁽⁴⁴⁾, NOZAKI et BARTLETT ⁽⁴⁵⁾ et SHANTAROVITCH et MEDVEDEV ⁽⁴⁶⁾.

Si on utilise un monomère insuffisamment purifié, on observe une période d'induction pendant laquelle la polymérisation est très lente. Puis la polymérisation s'accélère brusquement et la courbe prend l'aspect caractéristique des réactions explosives.

Comme dans le cas de l'effet de gel du styrène en présence d'alcools, la courbe de la conversion en fonction du temps est sensiblement une parabole.

Si l'on porte alors la racine carrée du degré de conversion en fonction du temps, on obtient deux segments de droite (fig. 14).

Le premier segment correspond à une polyméri-

sation retardée par une impureté. En effet, l'importance de ce segment diminue avec le degré de purification du monomère.

La courbe I a été obtenue avec un monomère distillé sur une colonne à pointes. La courbe II a été obtenue après une distillation sur cette même colonne, suivie d'une cristallisation fractionnée. La courbe III a été obtenue après fractionnement sur une colonne remplie de billes de verre de 1 m de haut. Enfin la courbe IV a été obtenue avec le monomère utilisé dans l'expérience III, stocké 15 jours en présence d'air.

Nous voyons donc que les résultats ne sont reproductibles qu'après une purification suffisante (la courbe III est le résultat de deux séries de mesures).

L'impureté inhibitrice se forme au dépens du monomère laissé au contact de l'air. Cette impureté provient probablement de l'hydrolyse du monomère par des traces d'humidité.

D'autre part, on voit que les deux stades de la polymérisation normale et retardée, ont l'un et l'autre une allure explosive (vitesse uniformément accélérée).

En interrompant l'irradiation après une conversion suffisante (5 à 10 %), nous avons observé une importante post-polymérisation.

Enfin la polymérisation est très rapide. Si nous prenons une valeur moyenne sur la courbe de la figure 11, nous trouvons une vitesse 65 fois plus grande que pour le styrène. La constante de vitesse est : 135.10^{-7} moles/l/sec.

D) CHLORURE DE VINYLE. — Comme dans le cas de l'acrylonitrile, le polymère précipite dans le monomère. Dans nos expériences, le monomère était utilisé sans purification spéciale et nous avons toujours trouvé une période d'induction suivie d'une polymérisation assez rapide (30 fois plus rapide que pour le styrène); constante de vitesse : 63.10^{-7} mol./l/sec.

D'autre part, nous avons constaté une très importante post-polymérisation (une observation analogue a été faite par NORRISH et BENGOUGH ⁽⁴⁷⁾).

E) ACRYLATE DE MÉTHYLE. — Nous n'avons fait qu'une seule expérience. La courbe est représentée sur la figure 11. La vitesse est environ 36 fois plus grande que pour le styrène. Constante de vitesse : 76.10^{-7} mol/l/sec.

F) BUTADIÈNE. — La polymérisation du butadiène est extrêmement lente, la constante de vitesse est : $0,1.10^{-7}$ moles/l/sec.

Nous avons groupé ci-dessous les constantes de vitesse globales trouvées pour la polymérisation des différents monomères purs.

	K. moles/1/sec.10 ⁷
Butadiène	0,1
Styrolène	2
Acrylonitrile	5
Méthacrylate de méthyle	24
Chlorure de vinyle	63
Acrylate de méthyle	76
Acétate de vinyle	135

Influence des précipitants sur la polymérisation.

« Effet de gel ». — Au cours de ce travail, nous avons trouvé que les précipitants peuvent avoir plusieurs effets sur la polymérisation. On peut distinguer trois cas :

1^{er} cas. — Une diminution de la vitesse, accompagnée d'un abaissement de la masse moléculaire.

2^e cas. — L'apparition d'un « effet de gel », analogue à celui qu'on observe lorsque la polymérisation s'effectue dans un milieu très visqueux. Cet effet de gel est caractérisé par un état non stationnaire, la polymérisation s'accéléralant au cours du temps, avec une très forte augmentation de la masse moléculaire du polymère formé. En outre le phénomène est généralement accompagné de post-polymérisation.

3^e cas. — Un « effet de gel atténué », caractérisé par un accroissement de la vitesse de polymérisation, la vitesse restant constante au cours du temps. Dans ce cas, la masse moléculaire n'est que légèrement affectée, et il n'y a pas de post-polymérisation.

Nous allons examiner successivement ces trois cas :

1^{er} cas. — Nous n'avons observé ce cas qu'avec le styrolène polymérisé en présence de précipitants, dans un certain domaine de concentrations : 40 à 80 % d'alcools, 50 à 80 % d'heptane, 80 % et plus d'acétone.

Dans tous les cas, le polymère formé se décante sous forme de coacervat transparent. Comme nous l'avons déjà indiqué (*), nous pensons que les chaînes croissantes se rassemblent en micelles et que la recombinaison des chaînes se trouve accélérée par suite de leur concentration locale plus grande.

L'apparition de ce phénomène, semble être toujours accompagnée de la formation d'un polymère de faible masse moléculaire, pouvant donner un coacervat transparent et fluide. En effet le méthacrylate de méthyle ne présente pas ce phénomène dans des con-

ditions analogues, par suite de la formation de chaînes beaucoup plus longues pour ces mêmes concentrations en alcool (voir tableaux V et VII). GREGG et MAYO⁽²⁵⁾ ont trouvé un phénomène analogue pour la polymérisation thermique du styrolène en présence d'heptane.

2^e cas. — L'« effet de gel » a été observé pour la polymérisation de divers monomères soit en bloc dans un milieu très visqueux :

Méthacrylate de méthyle^(16, 48, 49, 50, 51, 52, 53), chloroprène^(54, 55), acrylate de méthyle⁽⁵⁶⁾, acétate de vinyle⁽¹¹⁾ ; soit en présence de précipitants :

Méthacrylate de méthyle^(43, 52, 53), acétate de vinyle⁽⁵⁷⁾, chlorure de vinyle⁽⁴⁷⁾, méthylvinylcétone⁽⁵⁹⁾ méthylisopropénylcétone⁽⁶⁰⁾.

Pour le styrolène, ABERE, GOLDFINGER, NAIDUS et MARK⁽⁶¹⁾ ont trouvé un léger accroissement de la vitesse et de la viscosité intrinsèque du polymère formé à 60° dans des solutions de 90 % de méthanol, alors que JENCKEL et SUESS⁽⁶²⁾ n'ont pas trouvé d'augmentation de la viscosité pour une polymérisation effectuée à 140° dans l'éthanol. Enfin SCHULZ⁽⁵¹⁾ a trouvé un état non stationnaire dans la polymérisation en émulsion du styrolène à 25°.

Au cours de nos propres expériences nous avons trouvé un effet de gel caractéristique pour le styrolène polymérisé en présence de 80-90 % d'alcool, pour le méthacrylate polymérisé en bloc ou en présence de méthanol, pour l'acrylonitrile et le chlorure de vinyle polymérisés sans diluant (le polymère précipitant dans le monomère) et enfin pour l'acétate de vinyle polymérisé en bloc. Pour ce dernier monomère il faut faire certaines restrictions. En effet CUTHBERTSON, GEE et RIDEAL⁽⁴⁴⁾ ont également trouvé une accélération au cours du temps pour la polymérisation de l'acétate de vinyle par peroxydes, mais leurs résultats ont été contestés par SHANTAROVITCH et MEDVEDEV⁽⁴⁶⁾ et par NOZAKI et BARTLETT⁽⁴⁵⁾ qui ont montré que la vitesse reste constante si l'on a soin de purifier suffisamment le monomère. Cependant BURNETT et MELVILLE⁽¹²⁾ ont trouvé un effet de gel à partir de 25 % de conversion et la post-polymérisation que nous avons observée dans nos expériences, semble confirmer l'existence d'un effet de gel. De plus, pour des degrés de conversion élevés (20-30 %) nous avons trouvé qu'une partie du polymère forme un gel insoluble.

Nous allons discuter les causes de l'effet de gel après avoir examiné le cas de l'« effet de gel atténué ».

3^e cas. — Nous avons observé l'effet de gel atténué au cours de la polymérisation du styrolène en présence de l'alcool benzylique, de l'octanol-2 et du cyclo-

* Voir 1^{re} partie.

hexane. Nous pensons qu'il faut également classer dans cette catégorie les phénomènes signalés par ABERE, GOLDFINGER, NAIDUS et MARK ⁽⁶¹⁾ pour la polymérisation thermique du styrolène à 60° en présence de méthanol et par WHITE et HAWARD ⁽⁵⁹⁾ pour la polymérisation de la méthylvinylcétone en présence de mauvais solvants et de précipitants. En effet, ces auteurs n'ont observé qu'un léger accroissement de la vitesse et des masses moléculaires.

Pour voir l'influence des conditions expérimentales sur l'effet de gel, nous avons effectué les expériences suivantes :

1° Polymérisation thermique du styrolène en présence de méthanol à 25°.

2° Polymérisation thermique du styrolène en présence de cyclohexane à 25°.

3° Polymérisation catalysée du styrolène, en présence de méthanol, avec 1 % de peroxyde de benzoyle, à 17°5.

Les résultats sont résumés dans le tableau VIII et sur la figure 15.

On voit que dans la polymérisation thermique du styrolène en présence de méthanol (courbe I) il se produit, pour 50 % d'alcool environ, une chute de la vitesse, ainsi que de la masse moléculaire (tableau VIII), analogue à celle que nous avons observée

dans la polymérisation par les rayons γ . Mais on ne trouve pas ici d'accélération pour les solutions très diluées. Ceci est probablement dû au ralentissement

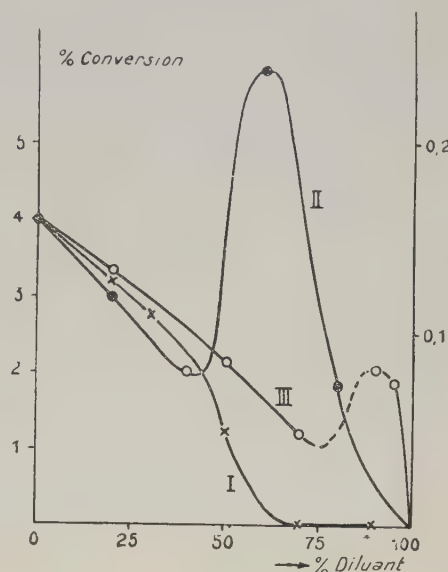


Fig. 15.

très important de l'amorçage dans ce domaine de concentrations (proportionnel à $(M)^2$).

TABLEAU VIII

Diluant	Exp. N°	M (mol/l)	Durée	% conversion	$[\eta]$	$\bar{P}$
25°						
—	76/V	8,7	575 h.	0,160	7,3	28.400
Méthanol	76/IV	8,0	575 h.	0,13	6,7	24.000
	76/III	7,5	»	0,11	5,3	17.800
	76/II	6,45	»	0,05	3,6	10.400
	76/I	4,77	»	traces	—	—
	76/VI	2,1	»	0,0	—	—
Cyclohexane.....	85/II	7,0	575 h.	0,12	7,0	26.500
	85/III	5,4	»	0,08	5,6	19.200
	85/IV	3,4	»	0,24	8,3	33.400
	85/V	1,9	»	0,07	4,3	13.500

17°5 + 1 % peroxyde de benzoyle

—	105/I	8,7	86 h.	3,1	1,4	2.750
Méthanol	105/II	8,0	86 h.	2,6	1,0	1.750
	105/III	6,45	»	1,7	0,73	1.100
	105/IV	4,77	»	0,95	0,49	635
	105/V	2,1	»	1,63	0,42	520
	105/VI	1,1	»	1,55	0,28	300

Avec le cyclohexane (courbe II) on observe un effet de gel pour 60 % de diluant, avec une forte augmentation de la vitesse et de la masse moléculaire.

Enfin pour la polymérisation catalysée en présence de méthanol (courbe III), il y a un effet de gel atténué au delà de 80 % d'alcool. Nous avons retrouvé pour ces concentrations un polymère en poudre, la vitesse reste constante au cours du temps et l'on peut noter que les masses moléculaires sont très petites et n'accusent pas d'accroissement dans ce domaine.

Interprétation — La plupart des auteurs qui ont observé l'effet de gel l'ont interprété par un ralentissement de la vitesse de terminaison, gênée par diffusion (43, 47, 51, 52, 53, 54, 56, 58, 60). La diminution de la constante de terminaison a pu être mesurée directement par la méthode du secteur tournant, pour le méthacrylate polymérisé en bloc (49) et pour l'acétate de vinyle en présence d'hexane (58). D'autre part la post-polymérisation, qui accompagne généralement l'effet de gel, laisse supposer l'existence de chaînes à durée, de vie très longue, ce qui n'est possible que si la terminaison est une réaction peu probable.

Enfin rappelons que, comme WALLING, BRIGGS et MAYO (37) l'ont montré, la relation de RABINOWITCH (38) s'applique à la réaction de terminaison si l'énergie d'activation est inférieure à 8 Kcal, ce qui est le cas de tous ces monomères ($E_t < 2-3$ Kcal) et apporte une base théorique à cette interprétation.

Mais l'existence de l'effet de gel n'est pas une propriété spécifique de certains monomères ou de certains systèmes monomère-précipitant. En effet comme nous l'avons vu pour le système styrolène-alcool, l'effet de gel peut être très important (polymérisation par les rayons γ), atténué (polymérisation catalysée à 170° et expériences de ABERE, GOLDFINGER, NAIDUS et MARK (61) à 60°) ou disparaître totalement (JENCKEL et SUESS (62) à 140°). Ces différences de comportement montrent que l'effet de gel dépend d'un grand nombre de facteurs secondaires parmi lesquels la masse moléculaire et la température sont prépondérants (53).

Cependant l'origine de l'effet de gel semble être toujours la même : ralentissement de la terminaison, avec, dans certains cas, une contribution supplémentaire de l'adsorption préférentielle. Les différences observées dans les diverses conditions expérimentales ne seraient dues qu'à des différences de degré de ces causes.

La post-polymérisation. — Nous avons vu que la post-polymérisation accompagne en général l'effet de gel. On trouve dans la littérature des indications sur la post-polymérisation pour divers monomères : méthacrylate de méthyle (63, 64), butadiène (65), chloroprène (54, 55), acrylate de méthyle (56), méthacrylonitrile (66) et chlorure de vinyle (67).

Au cours de nos propres expériences, nous avons trouvé une post-polymérisation pour le styrolène et le méthacrylate de méthyle polymérisés en présence de 80-90 % d'alcool, et pour l'acrylonitrile, l'acétate et le chlorure de vinyle purs. Dans tous ces exemples nous avons également observé un effet de gel.

Avec l'acrylonitrile, nous avons, au cours d'une expérience, suivi dilatométriquement la post-polymérisation pendant plus de deux mois. Dans cette expérience nous avons arrêté la polymérisation après

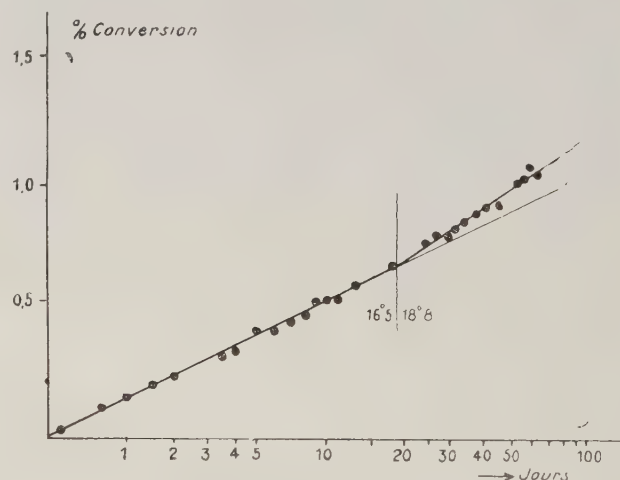


Fig. 16

1,7 % de conversion ; au bout de 2 mois de post-polymérisation, le degré de conversion total avait atteint 2,9 %.

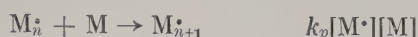
Si l'on porte sur un graphique le degré de conversion de la post-polymérisation en fonction du temps, on trouve que la vitesse décroît rapidement avec le temps. Sur la figure 16, nous avons porté le degré de conversion de la post-polymérisation en fonction du logarithme du temps et nous voyons que l'on obtient une relation linéaire.

Pendant la durée de cette expérience, nous avons été amené à élever la température du thermostat dans lequel était plongée notre ampoule de 16°5 à 18°8 et sur la figure on voit que ce changement de température se traduit par une augmentation de la vitesse de post-polymérisation.

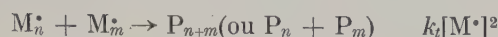
Nous avons interprété la post-polymérisation qui accompagne l'effet de gel, en admettant l'existence

de chaînes à durées de vie très longues, qui continuent à croître après arrêt de l'irradiation. Cette interprétation conduit au schéma cinétique suivant :

propagation



terminaison



La variation du nombre de chaînes croissantes est

$$-\frac{d[M^\bullet]}{dt} = k_t[M^\bullet]^2$$

d'où en intégrant :

$$[M^\bullet] = \frac{[M_0^\bullet]}{1 + [M_0^\bullet]k_t t}$$

$[M_0^\bullet]$ étant la concentration des chaînes croissantes au moment de l'arrêt de l'irradiation.

La vitesse de la post-polymérisation est :

$$V = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][M^\bullet] = \frac{k_p[M][M_0^\bullet]}{1 + [M_0^\bullet]k_t t}$$

On en déduit pour le degré de conversion :

$$\% \text{ conversion} = \int \frac{k_p[M][M_0^\bullet]}{1 + [M_0^\bullet]k_t t} dt$$

Comme pendant la post-polymérisation le degré de conversion varie peu, nous pouvons supposer $[M]$ constant.

On en déduit :

$$\% \text{ conversion} = K \frac{k_p[M]}{k_t} \ln[1 + [M_0^\bullet]k_t t]$$

Nous retrouvons la relation logarithmique donnée par l'expérience.

D'autre part comme les chaînes continuent à croître après arrêt de l'irradiation, la masse moléculaire du polymère formé doit augmenter au cours de la post-polymérisation. Nous n'avons pas pu mettre en évidence cette augmentation de la masse moléculaire pour le polyacrylonitrile, car ce polymère est insoluble dans la plupart des solvants usuels, ce qui rend difficile la mesure des masses moléculaires. Par contre avec le styrolène polymérisé en présence de 90 % de méthanol, nous avons trouvé une augmentation de la viscosité intrinsèque du polymère formé après post-polymérisation.

Dans une première expérience, un échantillon de styrolène était polymérisé jusqu'à 50 % et séparé et séché immédiatement après arrêt de l'irradiation. La viscosité intrinsèque mesurée était :

$$[\eta] = 3,9$$

Dans une deuxième expérience un échantillon était polymérisé jusqu'à 47 % de conversion et abandonné pendant 10 jours à 17°5. Au bout de ce temps le degré de conversion avait atteint 49,5 % et la viscosité intrinsèque mesurée était :

$$[\eta] = 6,5$$

Une observation analogue a été faite par NOZAKI pour le méthacrylonitrile (⁶⁶).

Enfin MACKAY et MELVILLE (¹¹) ont trouvé que pour le méthacrylate de méthyle, la viscosité intrinsèque du polymère augmentait fortement avec la post-polymérisation, mais que la masse moléculaire, mesurée par pression osmotique, restait pratiquement inchangée.

Cette observation montre que la post-polymérisation n'ajoute qu'un petit nombre de chaînes de polymère très longues, qui augmentent fortement la viscosité, mais ne modifient pas la pression osmotique.

La polymérisation par les rayons γ envisagée comme instrument d'étude de l'action chimique primaire des radiations. — Nous désignons ici par « action chimique primaire » non pas l'acte primaire véritable des radiations, qui est l'ionisation ou l'excitation des molécules, mais la réaction élémentaire qui suit immédiatement cet acte primaire et aboutit à la formation de radicaux libres. Comme chaque radical formé peut amorcer une chaîne de polymérisation, on obtient une amplification considérable des effets chimiques, avec des valeurs de M/N de l'ordre de $10^3 - 10^4$ (*).

Une première méthode d'investigation consiste à déterminer les constantes K' définies ci-dessus. La comparaison des valeurs de K' obtenues, permet de classer les composés organiques d'après leurs fragilités au rayonnement, et la valeur de K' trouvée mesure directement le nombre de radicaux libres formés dans le diluant, pour un radical libéré dans le monomère.

La comparaison des vitesses de polymérisation des monomères purs, nous apporte un autre moyen de comparer les fragilités des substances organiques.

En effet la vitesse de polymérisation des monomères purs peut être déterminée à partir de la relation (IIIa) en faisant $[S] = 0$. On obtient :

$$\% \text{ conversion} = (\varphi_M I)^{1/2} \frac{k_p}{k_t^{1/2}} [M_0]^{1/2} t$$

Si l'on peut mesurer indépendamment la valeur

(*) On désigne généralement par M/N , le rapport du nombre de molécules transformées, au nombre de paires d'ions créées dans le milieu.

de $k_p/k_t^{1/2}$ pour différents monomères, on peut en déduire les valeurs relatives de leurs φ_M c'est-à-dire de leurs fragilités. Or on trouve dans la littérature un certain nombre de valeurs des constantes absolues k_t et k_p pour différents monomères. On peut en tirer les valeurs des rapports $k_p/k_t^{1/2}$. Ces rapports sont généralement en meilleur accord que les constantes elles-mêmes. En prenant les moyennes de ces valeurs calculées pour 15°, on trouve :

Monomère	$k_p/k_t^{1/2}$	Références
Styrolène	0,010	(39, 40, 67)
Méthacrylate de méthyle.....	0,030	(16, 39, 49)
Acétate de vinyle.....	0,14	(46, 57, 68, 69, 70, 71)
Acrylate de méthyle.....	0,090	(56, 67)

On en déduit en posant $\varphi_M = 1$ pour le styrolène :

Monomère	φ_M
Styrolène	1
Méthacrylate de méthyle.....	15
Acétate de vinyle.....	18
Acrylate de méthyle.....	13,5

Rappelons que nous avons déjà trouvé pour le méthacrylate une valeur de φ_M 10,5 fois plus grande que pour le styrolène en comparant les vitesses et les degrés de polymérisation.

Ces valeurs de φ_M relatives, peuvent être immédiatement confrontées avec les valeurs de K' trouvées pour les différents diluants. En effet si $\varphi_M = 1$ pour le styrolène, $K' = \varphi_s$ représente le « rendement quantique relatif » des diluants par rapport au styrolène.

Nous pouvons également comparer les valeurs de K' trouvées pour les autres monomères, avec ces valeurs de φ .

Ainsi pour le méthanol, nous avons trouvé $K' = 3,7$ par rapport au méthacrylate, ce qui correspond à $K' = 3,7 \times 15 = 55$ par rapport au styrolène alors que la mesure directe nous avait donné $K' = 50$ à 80 pour l'ensemble des alcools. Pour le benzène, nous avons trouvé $K' = 0,15$ par rapport au méthacrylate ce qui correspond à $K' = 0,15 \times 15 = 2,25$ par rapport au styrolène. La mesure directe nous avait donné $K' = 1$. Mais dans ce cas la mesure par rapport au méthacrylate est très imprécise, comme pour tous les K' compris entre 0 et 1.

Nous voyons que les valeurs de φ calculées par des méthodes très différentes restent cependant en assez

bon accord, ce qui confirme la validité de cette méthode.

Enfin nous pouvons faire le calcul inverse. Connaissant la valeur $K' = 10$ que nous avons trouvée pour le méthanol par rapport à l'acrylonitrile, nous pouvons calculer le φ_M de ce monomère, dont les constantes k_p et k_t ne sont pas connues. Nous trouvons ainsi :

$$\varphi_{\text{acrylonitrile}} = \frac{50 \text{ à } 80}{10} = 5 \text{ à } 8$$

Finalement nous avons groupé toutes ces valeurs des rendements quantiques relatifs, dans le tableau IX.

TABLEAU IX

Composé	φ relatif	Formule
Sulfure de carbone..	< 1	CS ₂
Benzène	1	C ₆ H ₆
Styrolène	1	C ₆ H ₅ — CH = CH ₂
Toluène.....	1,5	C ₆ H ₅ — CH ₃
n-Heptane	2,4	C ₇ H ₁₆
Cyclohexane.....	4,0	C ₆ H ₁₂
m-Xylène.....	4,5	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂
Acrylonitrile.....	5 à 8	CH ₂ = CH — C ≡ N
Éthylbenzène.....	6,5	C ₆ H ₅ — C ₂ H ₅
Éther.....	7	C ₂ H ₅ — O — C ₂ H ₅
Acrylate de méthyle.....	13,5	CH ₂ = CH — C $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OCH}_3 \end{smallmatrix}$
Méthacrylate de méthyle.....	15	CH ₂ = C $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \end{smallmatrix}$ — C $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OCH}_3 \end{smallmatrix}$
Acétate de vinyle...	18	CH ₃ — COOCH = CH ₂
Bromure d'éthyle...	20	C ₂ H ₅ Br
Aniline	≥ 20	C ₆ H ₅ — NH ₂
Acétone.....	35	CH ₃ — CO — CH ₃
Diphénylméthane...	50	C ₆ H ₅ — CH ₂ — C ₆ H ₅
Chloroforme	50	CHCl ₃
Méthanol	50 à 80	CH ₃ OH
Propanol-1	50 à 80	C ₃ H ₇ OH
Propanol-2	50 à 80	CH ₃ — CHOH — CH ₃
Butanol-1	(10 à 20	C ₄ H ₉ OH
Tertiobutanol.....	à partir des	(CH ₃) ₃ C = OH
Octanol-1.....	masses molé-	C ₈ H ₁₇ OH
Octanol-2.....	culaires)	C ₈ H ₁₅ — CHOH — CH ₃
Alcool benzylique...		C ₆ H ₅ — CH ₂ OH
Butylamine		C ₄ H ₉ NH ₂
Dibutylamine.....	≥ 80	C ₄ H ₇ — NH — C ₄ H ₇
Benzylamine		C ₆ H ₅ — CH ₂ NH ₂
Tétrachlorure de carbone	200	CCl ₄

Relations entre la structure chimique et le rendement quantique en radicaux libres φ . — L'examen du tableau IX montre l'influence de la structure chimique, sur la fragilité à l'irradiation du composé considéré. Tout d'abord nous voyons que pour des valeurs de φ comprises entre 1 et 10, nous rencontrons principalement des hydrocarbures.

Parmi ceux-ci, les plus stables sont les carbures

aromatiques et la fragilité augmente avec l'introduction de chaînes aliphatiques dans le noyau benzénique. Ceci est en accord avec les observations faites par FLANAGAN et collaborateurs (⁷²) et par SCHÖPFLE et FELLOWS (⁷³).

L'introduction de la fonction éther dans la molécule n'augmente que légèrement la fragilité ($\varphi = 7$). Les esters organiques et minéraux viennent ensuite avec φ compris entre 10 et 20, puis l'acétone avec $\varphi = 35$.

Le chloroforme est très fragile à l'irradiation ($\varphi = 50$), ce qui est en accord avec les travaux de CRONHEIM et GUNTHER (^{30,31}) que nous avons déjà signalés.

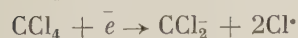
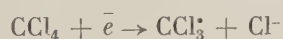
Puis nous trouvons les alcools, avec φ compris entre 50 et 80 et les amines, dont la valeur $\varphi = 80$ est une valeur minimum, en raison de l'effet d'inhibition que les amines exercent sur la polymérisation.

Dans les deux cas c'est le groupement fonctionnel (OH ou NH₂) qui est responsable de la fragilité de la molécule, car celle-ci est sensiblement indépendante du radical qui porte la fonction. Ceci suggère que la rupture porte principalement sur les liaisons C — OH et C — NH₂. Dans le cas des amines ceci a déjà été montré par BREGER (³), qui trouve que l'irradiation des amines par les rayons α donne un gaz très riche en NH₃.

Enfin le tétrachlorure de carbone donne un rendement quantique considérable avec $\varphi = 200$.

Cette grande fragilité des composés fortement halogénés est probablement liée avec la facilité de formation d'ions négatifs. En effet, les vapeurs de tétrachlorure de carbone en particulier ont été utilisées par JOLIOT, FELDENKRAIS et LAZARD (⁷⁴) pour retarder les décharges dans les générateurs électrostatiques et cet effet a été interprété par ces auteurs, en admettant la capture d'électrons par le CCl₄, avec formation d'ions de faible mobilité.

Cette forte électroaffinité du CCl₄ et la grande fragilité de la molécule à l'irradiation, semblent indiquer que pour ce corps les réactions de capture d'électrons avec dissociation (⁷²) sont particulièrement faciles. On peut alors avoir l'un des types de réactions suivantes :



analogues à celles qui ont été observées par VOGHT pour le tétrachlorure de silicium (⁷⁵) (voir aussi à ce sujet WARREN et collaborateurs (⁷⁶)).

Un mécanisme analogue pourrait également expliquer la fragilité des alcools et des amines, avec formation des ions OH⁻ et NH₂⁻ (*).

Dosage absolu du nombre de radicaux libres formés par paire d'ions. — L'étude de la polymérisation permet de doser le nombre absolu de radicaux libres formés dans le milieu irradié. Ce dosage peut être effectué par deux méthodes indépendantes.

1° *Polymérisation en présence de benzoquinone.* — Si l'on polymérise certains monomères vinyliques en présence de benzoquinone, on observe une période d'induction, qui dure jusqu'à la consommation totale de la quinone, et on a pu montrer que chaque molécule de quinone est capable de neutraliser un ou deux centres actifs (⁷⁷) (voir aussi MELVILLE et WATSON (⁷⁸)). Connaissant la quantité de quinone introduite, on peut, en mesurant la durée de la période d'induction, connaître le nombre de radicaux libres formés pendant cette durée. Nous avons fait seulement quelques expériences préliminaires avec le styrolène et nous avons obtenu les résultats suivants :

Concentrations de benzoquinone	Période d'induction en heures
$2,93 \cdot 10^{-8}$ moles/cm ³	60
$4,95 \cdot 10^{-8}$ moles/cm ³	125
$7,25 \cdot 10^{-8}$ moles/cm ³	185

Il y a donc dans nos conditions standard d'irradiation (source de 400 millicuries — distance de la source 4,5 cm) en moyenne consommation de $4 \cdot 10^{-10}$ moles de benzoquinone par cm³ et par heure d'irradiation.

Ceci correspond dans l'hypothèse que chaque molécule de benzoquinone réagit avec un radical libre à la production de :

$$\frac{4 \cdot 10^{-10} \times 6 \cdot 06 \cdot 10^{23}}{3 \cdot 600} = 0,65 \cdot 10^{11}$$

radicaux libres/cm³/sec.

2° *Dosage à partir des données cinétiques.* — Nous pouvons encore calculer le nombre de radicaux libres nécessaires pour rendre compte de la polymérisation observée :

$$2 \cdot 10^{-7} \text{ moles/l/sec. de polystyrolène} \\ \text{de degré de polymérisation : } 11 \cdot 000$$

On peut alors calculer le nombre de radicaux libres nécessaires pour produire cette polymérisation en

(*) Nous remercions le Dr Mc. DEWELL (Liverpool) pour avoir attiré notre attention sur cette possibilité.

admettant : 1° que chaque radical amorce une chaîne et 2° que le degré de polymérisation est égal à la longueur d'une chaîne cinétique (transfert nul).

On trouve ainsi :

$$\frac{2 \cdot 10^{-10} \times 6,06 \cdot 10^{23}}{1,1 \cdot 10^4} = 1,1 \cdot 10^{10}$$

radicaux libres/cm³/sec.

Nous trouvons donc une valeur 6-12 fois plus petite que par la méthode de la benzoquinone. Cette différence est encore plus grande du fait que le transfert par le monomère n'est pas nul : nous devons admettre que chaque chaîne cinétique donne naissance à 10 chaînes matérielles, pour être en accord avec les résultats obtenus par BAMFORD et DEWAR⁽³⁹⁾ qui trouvent que chaque chaîne cinétique donne 11 macromolécules à 25°C. Un désaccord existe et de nouvelles expériences seront nécessaires pour l'expliquer.

D'autre part, dans nos conditions d'expérience le rayonnement utilisé correspond à environ 0,05 r/sec (*)⁽⁵⁾, qui donnent lieu à la formation de

$$0,05 \times 2 \cdot 10^{12} = 1 \cdot 10^{11} \text{ paires d'ions/cm}^3/\text{sec}^{(5)}$$

Nous voyons donc que *dans le styrolène et pour nos conditions d'irradiation, il y a production de 0,1 à 1 radical libre par paire d'ions.*

Conclusion. — L'étude de la polymérisation amorcée par les rayons γ peut être envisagée à deux points de vue différents.

D'une part les rayons γ constituent un mode d'amorçage commode pour étudier les polymérisations. En effet l'intensité de la source radioactive reste constante au cours du temps et ne dépend pas de la température. De plus la faible absorption des rayons γ par les substances organiques, permet d'obtenir une distribution assez homogène des centres actifs dans un grand volume.

D'autre part, l'interprétation des résultats cinétiques obtenus, permet d'étudier la fragilité des composés organiques soumis aux rayons γ et la polymérisation constitue ainsi une méthode d'investigation pour l'étude de la chimie des radiations.

La présente étude a montré les possibilités de cette méthode. Dans l'avenir, ces recherches pourront être développées dans les deux directions déjà décrites.

Pour l'étude de la polymérisation il serait intéressant d'étudier l'influence de la température sur la

réaction et de déterminer à nouveau les constantes de vitesse absolues, pour les différents monomères. La distribution homogène des centres actifs permettrait en particulier d'éviter les difficultés rencontrées avec d'autres modes d'amorçage⁽⁷⁹⁾.

Pour l'étude de la chimie des radiations il faudrait étendre ces recherches à d'autres composés contenant des fonctions complexes. En particulier les composés actifs en biologie pourraient être étudiés par cette méthode et il serait intéressant de confronter les résultats obtenus avec les données déjà acquises par les biologistes. Dans ce domaine la possibilité de doser le nombre absolu de radicaux libres, pourra également rendre d'importants services.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris sous la direction de M. le Professeur Ed. BAUER. Je le remercie vivement pour l'intérêt constant qu'il a témoigné pour mes recherches ainsi que pour ses nombreux conseils éclairés.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à M. MAGAT, qui m'a guidé dans mon travail, avec une compétence et une bienveillance que j'ai toujours beaucoup appréciées. Il a suivi mes recherches pas à pas et m'a fourni une aide précieuse, dans le choix des nouvelles expériences à entreprendre et dans l'interprétation des résultats.

Je remercie MM. HAISSINSKY et LEFORT pour de nombreuses et fructueuses discussions.

BIBLIOGRAPHIE

- (15) D. E. LEA. — *Actions of Radiations on living cells*, New-York, 1947.
- (16) H. M. MACKAY et H. W. MELVILLE. — *Trans. Farad. Soc.*, 1949, **45**, 323.
- (23) I. A. BREGER. — *J. phys. coll. chem.*, 1948, **52**, 551.
- (30) G. CRONHEIM et P. GUNTHER. — *Z. phys. Chem.*, 1930, 1930, **9-B**, 201.
- (31) P. GUNTHER H. S. von der HORST et G. CRONHEIM. — *Z. Elektrochem.*, 1928, **34**, 616.
- (37) G. WALLING, E. R. BRIGGS et F. R. MAYO. — *J. Am. chem. Soc.*, 1946, **68**, 1145.
- (38) E. RABINOWITCH. — *Trans. Farad. Soc.*, 1937, **33**, 1225.
- (39) C. H. BAMFORD et J. S. DEWAR. — *Farad. Soc. Discuss.*, 1947, **2**, 311.
- (40) H. W. MELVILLE et L. VALENTINE. — *Trans. Farad. Soc.*, 1950, **46**, 210.
- 42) G. V. SCHULZ. — *Z. Elektrochem.*, 1941, **47**, 265.
- (43) R. G. W. NORRISH et R. R. SMITH. — *Nature*, 1942, **150**, 336.
- (44) A. C. CUTHBERTSON, G. GEE et E. K. RIDEAL. — *Proc. Roy. Soc.*, 1939, **170-A**, 300.
- (45) K. NOZAKI et P. D. BARTLETT. — *J. Am. chem. Soc.*, 1946, **68**, 2377.
- (46) P. C. SHANTAROVITCH et S. S. MEDVEDEV. — *Zh. fiz. khim.*, URSS, 1949, **23**, 1426.

(*) 1 r : 1 roentgen est la quantité de rayons γ nécessaire pour libérer dans 1 cm³ d'air 1 unité électrostatique de charges + ou —.

- (47) R. G. W. NORRISH et W. I. BENGOUGH. — *Nature*, 1949, **163**, 325.
- (48) A. F. V. ERIKSSON. — *Acta Chem. Scand.*, 1949, **3**, 1.
- (49) M. S. MATHESON, E. E. AUER, E. B. BEVILACQUA et E. J. HART. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 497.
- (50) G. V. SCHULZ et F. BLASCHKE. — *Z. Elektrochem.*, 1941, **47**, 749.
- (51) G. V. SCHULZ et G. HARBORTH. — *Makromol. Chem.*, 1947, **1**, 106.
- (52) G. SMETS, C. MASQUELIER et F. VAN TORNOUT. — *Bull. Soc. chim. Belg.*, 1948, **57**, 493.
- (53) E. TROMMSDORF, P. LAGALLY et H. KOEHLE. — *Makromol. Chem.*, 1948, **1**, 169.
- (54) S. S. MEDVEDEV, O. KORITZKAYA et E. ALEKSEJEVA. — *Zh. fiz. khim.*, URSS, 1943, **17**, 391.
- (55) P. C. SHANTAROVITCH et S. S. MEDVEDEV. — *Zh. fiz. khim.*, URSS, 1947, **21**, 1163.
- (56) Kh. S. BAGDASSARIAN. — *Zh. fiz. khim.*, URSS, 1948, **22**, 1181.
- (57) G. M. BURNETT et H. W. MELVILLE. — *Proc. Roy. Soc.*, 1947, **189**, 456.
- (58) G. M. BURNETT et H. W. MELVILLE. — *Nature*, 1946, **158**, 553.
- (59) T. W. WHITE et R. N. HAWARD. — *J. chem. Soc.*, 1943, p. 25.
- (60) R. N. HAWARD. — *J. Polym. Sc.*, 1948, **3**, 10.
- (61) J. ABERE, G. GOLDFINGER, H. NAIDUS et H. MARK. — *J. phys. chem.*, 1945, **49**, 211.
- (62) F. JENCKEL et S. SUESS. — *Naturwiss.*, 1941, **29**, 339.
- (63) M. H. MACKAY et H. W. MELVILLE. — *Trans. Farad. Soc.*, 1950, **46**, 63.
- (64) H. W. MELVILLE. — *Proc. Roy. Soc.*, 1937, **163**-A, 511.
- (65) G. GEE. — *Trans. Farad. Soc.*, 1938, **34**, 712.
- (66) K. NOZAKI. — Communication à la *Gordon Research Conf.*, juillet 1949.
- (67) H. MARK. — Communication au *Colloque International des Macromolécules*, Amsterdam, 1949.
- (68) G. DIXON-LEWIS. — *Farad. Soc. Discuss.*, 1947, **2**, 319.
- (69) H. KWART, H. SMITH-BROADBENT et P. D. BARTLETT. — *J. Am. chem. Soc.*, 1950, **72**, 1060.
- (70) M. S. MATHESON, E. E. AUER, E. B. BEVILACQUA et E. J. HART. — *J. Am. chem. Soc.*, 1949, **71**, 2610.
- (71) C. G. SWAIN et P. D. BARTLETT. — *J. Am. chem. Soc.*, 1946, **68**, 2381.
- (72) M. BURTON. — *J. phys. coll. chem.*, 1947, **51**, 786.
- (73) C. S. SCHOEPFLE et C. H. FELLOWS. — *Ind. Eng. Chem.*, 1931, **23**, 1396.
- (74) F. JOLIOT, M. FELDENKRAIS et A. LAZARD. — *C. R.*, 1936, **202**, 291.
- (75) R. H. VOUGHT. — *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 93.
- (76) J. W. WARREN, W. HOPWOOD et J. D. CRAGGS. — *Proc. phys. Soc.*, 1950, **63**, 180.
- (77) W. KERN et FEUERSTEIN. — *J. prakt. Chem.*, 1941, **158**, 186.
- (78) H. W. MELVILLE et W. F. WATSON. — *Trans. Farad. Soc.*, 1948, **44**, 886.
- (79) H. W. MELVILLE, G. M. BURNETT et L. VALENTINE. — *Trans. Farad. Soc.*, 1949, **45**, 960.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Relations entre la réactivité des radicaux libres et leur structure chimique

Vu et approuvé :
PARIS, le 3 Juin 1950.

**Le Doyen de la Faculté
des Sciences,
A. CHATELET.**

VU

et Permis d'imprimer :

**Le Recteur de l'Académie
de Paris,
Jean SARRAILH.**

